Die Lichtabsorption von Praseodym-salz-Lösungen im Zusammenhang mit ihrem Dissoziationszustande in Lösung.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

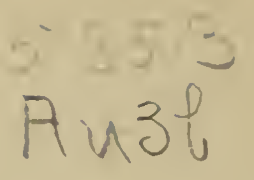
FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN.

Von

Arthur Aufrecht

aus Berlin.

Tag der Promotion: 23. Juli 1904.

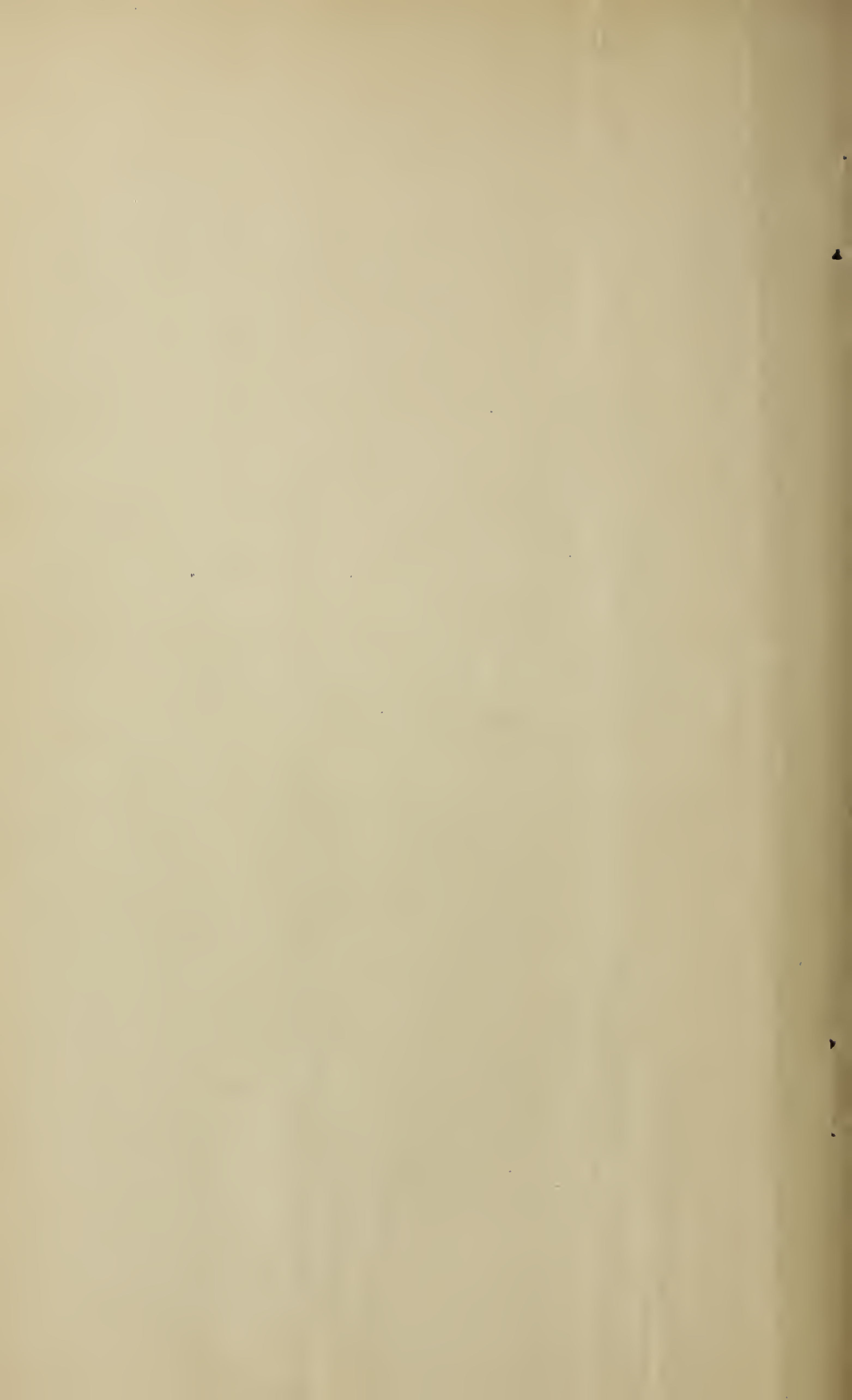


Referenten:

Professor Dr. Landolt.
Professor Dr. Fischer.

Druck von E. Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 29.

Meinen Eltern.



Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Das Grundgesetz, welches die Lichtabsorption e beherrscht, ist von Lambert[1]) aufgestellt worden; es findet seinen einfachsten mathematischen Ausdruck in der Gleichung

$$J = J_0 \cdot a^x ,$$

wenn $J_0 \cdot a$ die Schwächung der Intensität bedeutet, die Licht von der Intensität J_0 beim Durchgang durch eine absorbierende Schicht von der Dicke 1 erfährt. Eine Erweiterung dieser Beziehung stellt das sog. Beer'sche Gesetz dar, das zuerst von Bernhard[2]) und Beer[3]) ausgesprochen wurde und besagt, dass eine Aenderung in der Schichtendicke denselben Einfluss auf die Absorption ausübt, wie eine entsprechende Aenderung der Konzentration. Bedeutet c die Konzentration, so ergibt sich hieraus

$$J = J_0 \cdot a^{cx} .$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung ist in zahlreichen Experimentalarbeiten einer eingehenden Prüfung unter-

---

1. Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae. Vgl. Ostwald's Klassiker Nr. 32 p. 66 und Nr. 33 p. 95—99.

2. Ann. chim. phys. (3) 35 p. 385—438 (1852).

3. Pogg. Ann. 86 p. 78 1892.

zogen worden, deren Resultate in vieler Beziehung einander widersprechen. Trotzdem darf heute soviel als festgestellt gelten, dass das Beer'sche Gesetz in seiner Anwendung auf Lösungen von Salzen nur eine beschränkte Gültigkeit hat. Es liegt nicht im Plan dieser Arbeit, die weit verzweigte Literatur über diesen Gegenstand einer erschöpfenden Besprechung zu unterziehen, was um so weniger geboten erscheint, als in neuester Zeit eine vollständige Uebersicht über dieses Gebiet von G. Rudorf[4]) gegeben worden ist, die eine gute Orientierung ermöglicht. Hier sollen nur einige besonders wichtige frühere Untersuchungen erwähnt werden, die zu dem in dieser Arbeit behandelten Problem in direkter Beziehung stehen, nämlich zu der viel erörterten Frage, ob die Aenderungen, die das Absorptionsspektrum einer gefärbten Metallsalzlösung einmal mit wechselnder Konzentration der Lösung, ferner mit wechselndem Säurerest und schliesslich mit wechselndem Lösungsmittel erfährt, sich in gesetzmässige Beziehung bringen lassen zu der von Arrhenius begründeten Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Da dieses Problem in der vorliegenden Untersuchung an Salzen des Praseodyms geprüft wird, so rechtfertigt es sich, wenn einleitend auf diejenigen Arbeiten etwas näher eingegangen wird, die sich mit den Aenderungen der Absorptionsspektren der seltenen Erden beschäftigen.

---

4. Die Lichtabsorption in Salzlösungen. Sammlg. chem. und chem.-techn. Vorträge von Prof. Dr. Ahrens Bd. IX 1904.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation fordert, dass in hinlänglich verdünnter Lösung von Elektrolyten (Säuren, Basen, Salzen) alle Eigenschaften dieser Lösungen sich rein additiv als die Summe der Eigenschaften der Ionen darstellen. Dies muss also auch für die Lichtabsorption gelten. Hieraus folgt zunächst für den Einfluss, den die Konzentration der Lösung auf die Lichtabsorption ausübt, die Tatsache, dass, falls die ungespaltene Molekel eine andere Farbe besitzt als die Ionen, die Absorption mit wachsender Verdünnung einem Endzustand zustreben muss, der mit der völligen Dissoziation in die Ionen zusammenfällt. Mögen ferner beispielsweise verschiedene gefärbte Salze ein und desselben Metalls in konzentrierter Lösung jedes für sich eine individuelle Lichtabsorption, d. h. ein individuelles Spektrum zeigen, so müssen sich diese Unterschiede doch, wenn durch genügende Verdünnung eine vollständige Dissoziation erzielt ist, ausgleichen, so dass dann sämtliche Salzlösungen dasselbe Spektrum aufweisen. Was schliesslich den Einfluss wechselnder Lösungsmittel betrifft, so muss derselbe ebenfalls zusammenhängen mit den Aenderungen, welche hierdurch der Dissoziationszustand des gelösten Elektrolyten erleidet. Geht man beispielsweise von wässerigen Lösungen zu alkoholischen über, so wird gemäss der geringeren dissoziierenden Kraft des Alkohols gegenüber der des Wassers die Lichtabsorption in demselben Sinne verschoben werden, wie durch eine Steigerung der Konzentration. Besondere Beachtung

verdient hier der Fall, in dem das Lösungsmittel ein Ion mit dem gelösten Stoffe gemeinsam hat. In diesem Fall ergibt sich bekanntlich durch einfache Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Folgerung, dass die Ionenkonzentration des Elektrolyten verringert wird; ein solches Lösungsmittel muss also ebenfalls auf die Lichtabsorption in derselben Weise wirken, wie eine Konzentrationssteigerung. Diese an sich einfachen Verhältnisse können aber kompliziert werden, einmal durch hydrolytische Vorgänge, die sich in der Lösung abspielen und ferner durch die Bildung von komplexen Ionen. Es ist klar, dass in solchen Fällen die Beziehung, die zwischen der Lichtabsorption und dem Dissoziationszustande der Lösung besteht, viel weniger klar sein wird. Es mag dies mit der Grund sein, weshalb die einschlägigen Untersuchungen verschiedener Autoren häufig so widerspruchsvolle Resultate ergeben haben.

Gladstone[5]) hat schon im Jahre 1856/57 auf grund spektralanalytischer Betrachtungen an Chromsalzen und anderen gefärbten Salzlösungen die Ansicht ausgesprochen, dass alle Chromsalze dieselbe Lichtabsorption zeigen, unabhängig vom Säurerest und dass das Spektrum eines Salzes, bestehend aus einem färbenden Metall und einer färbenden Säure, sich einfach aus den Spektren der beiden Bestandteile zusammensetzt.

Die ersten Beobachtungen über den Bau der Spektren der seltenen Erden verdanken wir Bunsen[6]).

---

5. Phil. Mag. IV. 14 p. 418. (1857).
6. Lieb. Ann. 128 p. 100 (1866).

Er fand, dass sich die Absorptionsbanden im Spektrum der Didymsalze mit Aenderung des sauren Bestandteiles verschieben. Er untersuchte das Chlorid, Sulfat und Acetat und kam zu dem Resultate, dass bei diesen Salzen die Banden in der Ordnung der wachsenden Molekulargewichte nach dem roten Ende hin verschoben werden. Aehnliche Beobachtungen machten Smith und Lecoq de Boisbaudran[7]; diese Autoren beschrieben auch die Aenderungen, die ein Ueberschuss von freier Säure in der Lösung auf das Absorptionsspektrum des Didyms und des Erbiums hervorbringt. Lippich[8] fand eine Verschiebung der Banden beim Didymnitrat mit abnehmender Konzentration, ebenso Becquerel[9]. Der erste, der die Absorptionsspektra verschiedener Didymsalze mit exakter Methode durchmessen hat, war wohl Forsling[10]. Ihm verdanken wir die genaue Kenntnis des Einflusses, den die Konzentration und die Variation des Säurerestes bei Didym- und Samariumsalzen auf den Bau der Absorptionsspektra im sichtbaren und im ultravioletten Teil ausübt. Nach der qualitativen Seite werden diese Beobachtungen durch eine Arbeit von Muthmann und Stützel[11] ergänzt, in der interessante Tatsachen über die ausserordentliche Veränderlichkeit der Absorptions-

---

7. Compt. rend. 88, (1867).

8. Z. f. analyt. Chemie 15 p. 434.

9. Compt. rend. 102. p. 106. (vgl. auch ders. Compt. rend. 104 p. 165).

10. Bih. till. Sv. Vet.-Acad. Handl. Bd. 18. I Nr. 4 u. Nr. 10 1892, 1893.

11. Berichte 1899 p. 2653.

spektra des Neodyms und Praseodyms mit wechselndem Säurebestandteil mitgeteilt werden. Besonders auffallend erscheinen diese Veränderungen bei Betrachtung der Doppelkarbonate in alkalischer Lösung, sowie von Salzen organischer Säuren. Es zeigt dies, dass die Lichtabsorption tatsächlich eine im weitesten Sinne des Wortes „konstitutive Eigenschaft" ist. Im Zusammenhang hiermit steht die starke Modifikation, die das Didymchlorid nach R. J. Meyer und Koss[12]) in alkoholisch-salzsaurer Lösung erleidet. Man geht wohl nicht fehl, wenn man die individuelle Lichtabsorption solcher Lösungen mit der Neigung derselben zur Komplexbildung in Zusammenhang bringt. In dieser Richtung sind frühere Untersuchungen von Erhard[13]) sowie von Lapraik[14]) von grossem Interesse. Dieselben zeigen, dass die komplexen Chromoxalate ein Spektrum besitzen, das von dem der gewöhnlichen Chromisalze erheblich abweicht. Die Resultate der bisher zitierten Untersuchungen lassen zwar vielfach einen Zusammenhang mit den Forderungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation erkennen, sie sind aber weder unter diesem Gesichtspunkte unternommen, noch nach dieser Richtung hin diskutiert worden. Knoblauch[15]) ist wohl der erste, der zu dieser Frage eine entschiedene Stellung einnimmt. Seine Untersuchungen

12. Berichte 1902 2623.

13. Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in einigen Chromsalzen. Dissert. Freiberg 1875.

14. Journ. prakt. Chem. 47 p. 305 (1893).

15. Z. phys. Chem. 29 p. 465 (1896).

über die Absorptionsspektra von Chrom- und Uransalzen liessen ihn keinen deutlichen Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und dem Dissoziationszustand der Lösungen erkennen. Gegen die Schlüssigkeit dieser Arbeit wendete sich Ostwald nicht nur in einer scharfen Kritik[16]), in der er Aussetzungen an der Methode der Knoblauch'schen Untersuchungsweise machte, sondern es folgte dann von ihm selbst eine ausführliche Arbeit über diesen Gegenstand. In ihr unterwarf er eine grössere Anzahl verschiedener Salze einer sehr eingehenden spektralen Untersuchung[17]), wobei die einzelnen Absórptionsspektra nicht nur subjektiv, d. h. mit dem Auge auf ihre Lage hin gemessen, sondern auch photographisch fixiert wurden.

Untersucht wurden im ganzen 300 Salze und zwar 13 Permanganate, je 10 Salze des Fluoresceïns und seiner Derivate, verschiedene Chromdoppeloxalate, sowie die Salze mehrerer gefärbter, organischer Basen. Das Ergebnis dieser Arbeit drückt Ostwald mit den Worten aus: „die Spektra der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem, farbigen Ion sind identisch."

Gestützt auf seine Untersuchungen über konzentrierte und verdünnte Lösungen von Kupfer- und Nickelsalzen sowie von Permanganaten, leugnete dagegen zunächst Magnanini[18]) einen Zusammenhang zwischen

---

16. Z. phys. Chem. 9, 226 (1892).
17. Z. phys. Chem. 9, 579 (1892).
18. Rendiconti d. R. Acad. d. Lincei. 1892. Z. f. phys. Chem. 7. p. 56.

elektrolytischer Dissoziation und Lichtabsorption, da auch er, ebenso wie Knoblauch identische Spektren bei verschiedenen Konzentrationen beobachtet hatte. Durch gewichtige Einwände, die Ostwald und J. Wagner[19]) gegen seine Folgerungen erhoben, wurde er zu einer Nachprüfung seiner experimentellen Daten bewogen, die ihn zur Aufgabe seines Standpunktes und zur Anerkennung der Beziehungen zwischen der Lichtabsorption und dem Dissoziationszustande führten[20]).

Nicht weniger wichtig sind zwei Arbeiten von Ewan[21]) aus den Jahren 1892 und 1894, von denen die erste, entsprechend der Theorie von Arrhenius in konzentrierten Lösungen Unterschiede im Spektrum des Kupferchlorids, -sulfats und -nitrats, in verdünnten aber Identität derselben nachwies, während die zweite, angeregt durch Ostwalds Arbeit sich mit der Intensität der Absorption der Kupfersalze befasst. Auch findet er Uebereinstimmung bei den Halogeniden, dem Sulfat und Nitrat, Abweichungen dagegen beim Acetat, so dass er, gestützt auf Leitfähigkeitsmessungen, folgert, dass 1. das Kupferacetat anders gefärbt ist als das Kupferion, und 2. dass es sich erst in die Ionen

$$Cu . (CH_3CO\overset{+}{O}) \text{ und } (CH_3CO\bar{O})$$

und dann erst vollständig spaltet.

---

19. Z. f. phys. Chem. XII, 314.
20. Gaz. chim. ital. 26. 92.
21. Phil. Mag. (V) 33. p. 317 und Proc. of. the Roy. Soc. 57 p. 117.

Auf Magnanini greift 1896 noch einmal F. G. Donnan[22]) zurück mit seinen Untersuchungen über die Violursäure. Diese sind deshalb interessant, weil der Verfasser den Dissoziationsgrad nicht nur aus der Leitfähigkeit

$$\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda_\infty}$$

ableitet, sondern ihn auch auf kolorimetrischem Wege bestimmt. Die auf diese beiden Weisen gefundenen Werte für α stimmen so gut überein, dass man diese Arbeit im Zusammenhang mit der von Ostwald als beweisend dafür ansehen durfte, dass das Lichtabsorptionsvermögen einer gefärbten Lösung tatsächlich vorherrschend von dem Grade der Dissoziation abhängig sei.

Nicht so unbedingt spricht sich Vaillant[23]) zu dieser Frage aus. Seine sehr eingehenden Versuche, die sich auf die Bestimmung von Absorptionskoëffizienten für bekannte Wellenlängen in Lösungen von Permanganaten, von Kupfer- und Kobaltsalzen in verschiedenen Lösungsmitteln erstrecken, lassen ihn neben dem Einfluss des Dissoziationszustandes auf die Lichtabsorption noch einen weitgehenden Einfluss von Wasseraufnahme resp. -Abgabe erkennen; d. h. die Farbänderungen, die bei Zusatz gewisser Elektrolyte oder bei Aenderung des Lösungsmittels auftreten, können sowohl durch Aenderung des Hydratationszustandes, wie durch die unabhängig hiervon erfolgende Aenderung des Dissoziationsgrades bedingt sein.

22. Z. phys. Chemie 29, p. 465.
23. Ann. chim. (VII) 28 p. 213 1903.

Auch zwei neuere Dissertationen von Grünbaum[24]) und Müller[25]) behandeln das Thema der Lichtabsorption. Beide enthalten quantitative Messungen, d. h. Bestimmungen des Extinktionskoëffizienten; beide finden Abweichungen vom Beer'schen Gesetz. Während aber Grünbaum sich dahin ausspricht, dass die bis jetzt noch unvermeidlichen Versuchsfehler eine Entscheidung verbieten, findet Müller in seinen Untersuchungen verschiedener Kupfer- und Nickelsalze die Ostwald-Arrhenius'schen Behauptungen völlig bestätigt.

Die letzten grösseren Arbeiten sind die von Liveing[26]) und Purvis[27]), von denen die von Purvis und die erste von Liveing Unterschiede und Veränderungen im Sinne der Ionentheorie konstatieren, während die letzte, in den Transactions erschienene, subjektive Messungen enthaltend und photographisch mit grosser Sorgfalt ausgeführt, zu Folgerungen führt, die nur z. T. mit der Theorie im Einklang stehen: Wohl verschwinden beim Verdünnen die Unterschiede der Absorptionsspektra, die die verschiedenen Didym- und Erbiumsalze in konz. Lösungen zeigen, jedoch finden wir überhaupt vollständige Uebereinstimmung in allen Konzentrationen beim Chlorid und Sulfat; das Nitrat zeigt ein etwas verschwommeneres Spektrum. Erhöhte Temperatur macht

---

24. Inaug. Dissert. Berlin 1902.
25. Inaug. Dissert. Berlin 1903.
26. Proc. of the Cambr. phil. Soc. X. p. 40 und Transactions of the Cambr. phil. Soc. XVIII p. 298.
27. Proc. of the Cambr. phil. Soc. XII p. 206.

die Absorptionsstreifen wohl verwaschener, aber nicht stärker, Säurezusatz bringt keine Abnahme der Intensität hervor, doch wirken verschiedene organische Lösungsmittel so, dass die einzelnen Streifen nach dem roten Ende zu verschoben werden. Daraus nun kann Liveing keinen Zusammenhang zwischen Stärke der Absorption und Anzahl der freien Ionen finden; er stellt vielmehr eine neue mechanische Schwingungshypothese auf, die hier unerörtert gelassen werden soll.

Aus dieser Litteraturübersicht geht hervor, dass die Frage über den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption der Elektrolyte und ihrem Dissoziationszustand von ihrer endgültigen Lösung noch weit entfernt ist. Eine Reihe unaufgeklärter Widersprüche lässt eine neue Untersuchung auf diesem Gebiete durchaus gerechtfertigt erscheinen. Die vorliegende Arbeit soll einen neuen Beitrag zu dieser Frage liefern.

Dass die Didymsalze in hohem Masse für Untersuchungen dieser Art geeignet sind, hat schon Bunsen[28]) erkannt; während andere gefärbte Lösungen mehr oder weniger diffuse Absorptionsbanden geben, zeichnen sich die Absorptionsspektra der gefärbten seltenen Erden besonders der Didymkomponenten, Neodym und Praseodym, durch höchst charakteristische, ziemlich scharf begrenzte Absorptionsgebiete aus.

Was das Material betrifft, so liegt ein Fortschritt der vorliegenden Arbeit gegenüber sämtlichen früheren (mit

---

28. Pogg. Ann. 128. p. 100.

Ausnahme der von Muthmann und Stützel[29]) darin, dass nicht Didymsalze, d. h. ein schwer definierbares Gemenge von Praseodym und Neodym untersucht werden, sondern nur einheitliche Praseodymsalze. Auf diese Weise werden Fehler vermieden, die durch die verschiedene Löslichkeit beider Didymkomponenten in ihren verschiedenen Salzen hervorgebracht werden könnten.

Ferner wurde ganz besonderer Wert darauf gelegt, ein Urteil über den Dissoziationszustand der untersuchten Lösung nicht nur durch Diskussion der auf spektroskopischem Wege erhaltenen Resultate zu gewinnen, sondern auch durch die besser begründeten Methoden, die zu diesem Zweck zur Verfügung stehen: Leitfähigkeitsmessungen und Gefrierpunktsbestimmungen. Nur durch Vergleichung der nach den prinzipiell verschiedenen Verfahren gewonnenen Ergebnisse wird man möglicher Weise zu einer begründeten Anschauung darüber kommen können, ob tatsächlich diese optischen Absorptionsphänomene als Stütze für die Dissoziationstheorie herangezogen werden können. Diese Gesichtspunkte waren für die Inangriffnahme der Arbeit massgebend und leitend.

---

29. l. c.

Experimenteller Teil.

A.) Optische Untersuchungen.

1. Apparate.

Zu den nachstehenden spektroskopischen Untersuchungen wurde ein grosser „Universal-Spektral-Apparat"[1]) der Firma A. Krüss in Hamburg benutzt. Er ist mit symmetrisch sich öffnendem und schliessendem Mikrometerspalt versehen. Das Beobachtungsfernrohr wird durch eine Mikrometerschraube bewegt und die Grösse dieser Bewegung durch eine geteilte Trommel gemessen. Das Fadenkreuz befindet sich in einem Vierordt'schen Okularschieber, seine Bewegung ist ebenfalls durch eine geteilte Trommel messbar. Die Stellung des Fadenkreuzes wurde ein für allemal auf den Nullpunkt der Teilung fixiert. Es befand sich so gerade in der Mitte des Gesichtsfeldes. Die Einstellung in das Fadenkreuz erfolgte stets durch Bewegung des Fernrohres; der Umfang der Trommel ist in $^1/_{100}$ mm geteilt, so dass einer ganzen Trommelumdrehung 1 mm entspricht, wobei die ganzen mm auf einer unter dem

---

1. Berichte 19, p. 2739 1886.

Fernrohr angebrachten Skala, die Bruchteile — 10 tel und 100 tel mm — auf der Teilung der Trommel abgelesen wurden.

Die Spaltbreite betrug für alle Messungen 0,25 mm.

Da die Dispersion eines Flintglasprimas von 60^0 zu gering war, um die kleinen Verschiebungen der Absorptionsgebiete mit Sicherheit zu messen, da diese sich durchaus innerhalb der Fehlergrenzen bewegten, so wurde eine sog. Rutherford-Prismenkombination benutzt, welche aus einem stark zerstreuenden Flintglasprisma besteht, das zwischen zwei vorgekitteten Crownglasprismen eingeschlossen ist. Seine Dispersion ist $A—H_2 = 8^0 2'$.

Als Lichtquelle diente eine Auerglühlichtflamme. Zur Aufnahme der absorbierenden Lösungen dienten Glasröhren von 5, 10 und 20 cm Länge, die an beiden Enden mit einer mit Schrauben-Gewinden versehenen Nickelfassung versehen waren. Sie wurden durch Glasplatten verschlossen, die durch Schrauben aufgepresst wurden. Ihr Lumen betrug 2 cm. Sie wurden mittels eines Klemmstativs zwischen Lichtquelle und Spalt angeordnet.

Tarierung des Apparates auf Wellenlängen.

Im allgemeinen dürfte es für relative Wellenlängenmessungen zweifellos die grösste Sicherheit gewähren, wenn man die zu untersuchenden Spektra zugleich mit einem bekannten Vergleichsspektrum photographiert

und dann mit einem Präzisionsmessapparat durchmisst. Man entrückt so die Methode vollkommen den Unsicherheiten, die jeder subjektiven Betrachtung naturgemäss anhängen. Da es sich jedoch bei der vorliegenden Untersuchung nicht um eine möglichst genaue Bestimmung der Wellenlängen handelte, sondern vielmehr einzig und allein um die Feststellung von Verschiebungen, Verengerungen und Verbreiterungen der Absorptionsgebiete, so wurde von der spektrographischen Methode Abstand genommen, da sie zudem eine besondere Technik des Experimentierenden als auch eine kompliziertere Apparatur verlangt.

Es wurden daher für das benutzte Prisma etwa 20 Linien bekannter Wellenlängen in charakteristischen Metall- und Gasspektren in das Fadenkreuz des Okulars eingestellt und die betreffenden Trommelteile notiert, worauf eine Wellenlängenkurve entworfen wurde, die eine hinreichend genaue Ablesung gestattete.

Von der Aichung des Apparates durch die Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums, die zweifellos eine schärfere Einstellung des Fadenkreuzes gestatten und ausserdem über das ganze Spektralgebiet verteilt sind, wurde abgesehen, weil die Aufstellung des Apparates in dem zur Verfügung stehenden Raume die Betrachtung des Sonnenspektrums nur schwer ermöglichte und eine Translozierung nach erfolgter Tarierung nicht rätlich schien. Bei dieser Gelegenheit darf hervorgehoben werden, dass die in dieser Abhandlung mitgeteilten spektroskopischen Messungen nicht den An-

spruch strenger physikalischer Genauigkeit erheben können und wollen, jedoch genügt die mit den vorhandenen Mitteln erzielte Präzision, um die Resultate der Messungen durchaus befriedigend zu interpretieren.

Bemerkt sei noch, dass für die Aichung des Apparates das Spektrum des Heliums, das mehrfach zu diesem Zwecke neuerdings empfohlen wird,[2]) ausgezeichnete Dienste leistet. Die sieben strahlend lichtstarken Linien lassen sich auf das schärfste, auch bei sehr geringer Spaltweite einstellen. In anderen Fällen ist es schwer, besonders in den lichtschwachen Teilen des Spektrums, im Indigo und Violett die Linien in das Fadenkreuz scharf einzustellen. Zur Aufhellung des Gesichtsfeldes empfiehlt es sich, dann gleichzeitig das Licht einer Petroleumlampe durch das Skalenrohr durch Spiegelung an einer unbelegten Glasplatte in das Fernrohr zu senden. Zur Aichung dienten folgende Lichtarten von bekannter Wellenlänge:

Lichtart	Trommelteil	Wellenlängen
Li	2,29	670,8
He rot	2,44	667,8
H α	3,05	656,3
Sr	6,05	604—600
Na	7,33	589,6
He gelb	7,50	587,6
Ba	10,45	553,6
Th	12,38	535,1

2. Tschermak. Pflügers Archiv 88 p. 95 1901.

Lichtart	Trommelteil	Wellenlängen
He grün	16,76	501,6
He blaugrün	18,19	492,2
H β	19,11	486,1
He blau	21,85	471,3
Sr	23,89	460,8
Cs I	24,21	459,3
Cs II	25,08	455,5
He violett	27,09	447,2
H γ	30,39	434,1
Rb I	34,27	421,6
Rb II	34,64	420,2

Das Gebiet, auf das sich die Messungen des Praseodymspektrums erstrecken, liegt innerhalb der Trommelteile 6,0 und 30,0, so dass jede Extrapolation ausgeschlossen ist.

2. Fehlergrenzen und Methodik.

Die Fehler, die durch subjektive Beobachtungsweise bedingt werden, sind bei den verschiedenen Absorptionsgebieten in wechselnde Grenzen eingeschlossen. Sie werden nämlich durch zwei Ursachen verstärkt, erstens durch die mehr oder weniger starken, diffusen Randschatten, von denen sie begrenzt werden und die ein scharfes Einstellen auf das Fadenkreuz erschweren und zweitens durch die mit wachsender Brechbarkeit zunehmende Verdunkelung des Spektralbildes, die

im Verein mit den Randschatten das Fadenkreuz unsichtbar machen.

Es wurde daher eine Einstellung 3 bis 6 mal wiederholt, je nachdem die erhaltenen Werte gut übereinstimmten oder stark differierten, und das arithmetische Mittel aus dem gefundenen Zahlenmaterial genommen. Da nun im gelben Teil des Spektrums die Absorptionsbanden sich ziemlich scharf vom sehr lichtstarken Hintergrunde abheben, so wurden nur wenig differierende Werte gefunden, so dass die angegebenen Zahlen einen verhältnismässig hohen Anspruch auf Genauigkeit machen. Da jedoch in diesem Teil des prismatischen Spektrums die Brechbarkeit benachbarter Lichtarten nur wenig wächst, so machten sich nur starke Verschiebungen und Veränderungen geltend.

Dieselben günstigen Bedingungen, zu denen noch die der grösseren Brechbarkeit hinzukommt, gelten für den Teil des Absorptionsspektrums, der im weniger brechbaren Teil der blauen Region liegt. Doch schon im Gebiet der Wellenlänge

$$\lambda = 470 \ \mu\mu$$

beginnen ziemlich starke Schwankungen der einzelnen Messungen, die beim Fortschreiten gegen das violette Ende hin so stark werden, dass sie von der Wellenlänge

$$\lambda = 454 \ \mu\mu$$

ab absolut unzuverlässig werden. Der Vollständigkeit halber und weil sie eine gewisse Regelmässigkeit trotzdem erkennen lassen, werden auch sie wiedergegeben.

Es folgen hier einige Zahlenwerte, die die Fehlergrenzen in den einzelnen Spektralgebieten darlegen sollen. Es wurden folgende Werte gefunden für eine Messung:

im gelben Teil

Trommelteil		Wellenlängen	
7,75		584,7	
7,76	7,76	584,6	584,6
7,76		584,6	
7,78		584,3	

im blauen Teil

Trommelteil		Wellenlängen	
19,95		481,6	
19,96	19,95	481,5	481,6
19,95		481,6	
21,75		471,9	
21,71	21,69	472,0	472,1
21,66		472,3	
21,66		472,3	

im violetten Teil

Trommelteil		Wellenlängen	
26,15		451,1	
26,30	26,06	450,4	451,4
26,00		451,7	
25,80		452,5	

Zu bemerken ist noch, dass, da mit zunehmender Konzentration sich die Absorptionsgebiete diffus verbreitern, auch die Fehlergrenzen grösser werden.

Um nun die Werte auf die Grösse ihrer Genauigkeit hin zu kennzeichnen, sind diejenigen, deren Fehlergrenzen innerhalb $\pm$ 0,03 Trommelteile liegen, in grösseren Ziffern wiedergegeben, diejenigen, deren Fehlergrenzen innerhalb $\pm$ 0,07 Trommelteilen liegen, *kursiv* gedruckt. Alle anderen in kleineren Ziffern gedruckten Werte liegen ausserhalb der durch diese Fehlergrenzen innegehaltenen Genauigkeit.

Aus den oben mitgeteilten Werten ergibt sich, dass sich für die Diskussion von Regelmässigkeiten in erster Linie das Absorptionsgebiet in blau um

$$\lambda = 482\ \mu\mu$$

eignet, da wir es hier mit einem Absorptionsgebiet von geringer Breitenausdehnung und mit verhältnismässig scharf begrenzten Rändern zu tun haben.

Bei derartigen Untersuchungen, welche sich mit den qualitativen und quantitativen Aenderungen von Absorptionsspektren unter verschiedenen Bedingungen beschäftigen, ist meist derartig verfahren worden, dass man die Intensitäten der Absorptionen, welche ihren Ausdruck in dem Absorptionskoëffizienten finden, für eine bestimmte Wellenlänge untersuchte und diese Intensität unter den verschiedenen, zu studierenden Bedingungen verglich. Bei den nachfolgenden Untersuchungen sollen aber in erster Linie die Lagenveränderungen der Absorptionsgebiete gemessen werden. Es bot sich hierfür entweder der Weg, die Wanderungen der Absorptionsmaxima für jedes Gebiet messend zu verfolgen oder aber die Aenderung der Grenzen der Absorptions-

gebiete für jeden Fall festzustellen. Das letztere Verfahren ist naturgemäss das bei weitem bequemere und einfachere. Allerdings ist es nur dann anwendbar, wenn, wie in unserem Falle, die einzelnen Gebiete derartig scharf begrenzt sind, dass eine Einstellung auf die Ränder mit hinreichender Genauigkeit bewerkstelligt werden kann. Bei diffus abschattierten Absorptionsgebieten von grosser Ausdehnung ist dies natürlich nicht möglich und hierin liegt eben der Vorteil, den die Salzlösungen der seltenen Erden als Material für derartige Untersuchungen darbieten. Es gibt wohl kaum andere gefärbte Lösungen, welche ein so übersichtliches und scharfes Spektrum liefern, wie gerade die Salze des Didyms. Diesen Vorteil der Verwendung von Salzen der seltenen Erden steht allerdings ein gewisser Nachteil gegenüber. Bei dem vorliegenden Problem handelt es sich nämlich darum, den Beziehungen nachzugehen, welche zwischen der Lichtabsorption einer gefärbten Salzlösung und deren Dissociationszustand bestehen. Tatsächlich sind alle umfassenderen Gesetzmässigkeiten über die Dissociation in gelösten Elektrolyten aus dem Studium binärer Elektrolyte abgeleitet, während wir es bei den Salzen der dreiwertigen, seltenen Erden mit Elektrolyten zu tun haben, die theoretisch mindestens in vier Ionen zerfallen können. Hieraus erwächst eine Schwierigkeit für die Diskussion der erhaltenen Resultate. Diese ist aber nicht grösser, als bei Anwendung der viel benutzten Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalze und es lassen sich immerhin, wie im folgenden gezeigt wird,

ganz bestimmte Regelmässigkeiten zwischen Lichtabsorption und dem Dissociationszustand nachweisen.

3. Das Untersuchungsmaterial.

Für sämtliche Untersuchungen wurde das von der Pariser Firma Chénal, Douilhet et Cie. bezogene Praseodymsuperoxyd verwandt, das noch etwas Lanthan enthält, vom Neodym aber so weit gereinigt ist, dass selbst in den stärksten angewandten Konzentrationen (1 g Aequivalent = 46,83 g Praseodym im Liter) bei einer durchstrahlten Schichtlänge von 20 cm die dem Neodym zukommenden Linien im gelben und grünen Teil des Spektrums kaum andeutungsweise beobachtet werden.

Im allgemeinen wurden die zu den optischen Versuchen benutzten Salze so dargestellt, dass das schwarze Superoxyd, in einem Porzellanschiffchen im Glasrohr liegend, in der Hitze eines Verbrennungsofens mit geschlossenen Kacheln, also einer Temperatur von etwa 7—800 ^{0} im Wasserstoffstrom geglüht wurde. Der zu diesem Zwecke gebrauchte Wasserstoff wurde aus chemisch reinem Zink entwickelt und durch konz. Schwefelsäure getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene gelbe Oxyd wurde im Wasserstoffstrom allmählich abgekühlt, die entsprechende Menge abgewogen und in der Säure gelöst. Die Darstellungsweisen der einzelnen Salze werden an ihrem Ort kurz besprochen werden.

Als Einheit der Konzentration wurde das chemische

Grammäquivalent angenommen, so dass der Konzentration

$$c = 1 \frac{Pr_2O_3}{6} = \frac{329}{6} = 54{,}83 \text{ g}$$

Oxyd im Liter entsprachen. Da die Ausgangslösungen auf 50 ccm aufgefüllt wurden, so wurden also für eine Lösung von der Konzentration 1 2,742 g abgewogen.

Die Veränderungen, die einander folgten und stets doppelt so stark waren wie die vorhergehenden, wurden durch Zusatz von 25 ccm destillierten Wassers zum gleichen Volumen der Lösung hergestellt. Die hierzu benutzte Normalpipette war auf Ausfluss bei 25^0 geaicht.

4. Einleitende Versuche.

Das sichtbare Absorptionsspektrum der Praseodymsalze besteht im allgemeinen aus zwei Banden im gelben Teil und drei Banden im Blau und Indigo, die alle mehr oder weniger scharf begrenzt sind (siehe Tafel 1, Fig. 1).

Die bisher vorliegenden Messungen der Wellenlänge lassen eine ziemlich gute Uebereinstimmung erkennen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Bettendorf[3]	Schottländer[4]	Forsling[5]	Böhm[6]	Eig. Messung
597,7 $\mu\mu$	596,7 $\mu\mu$	596,5 $\mu\mu$	—	595,5 $\mu\mu$
587,1	590,0	591,5-585,0	589,6 $\mu\mu$	590,1
481,3	481,1	481,3	481,2	482,0
468,7	468,9	468,7	469,0	468,9
445,2	443,9	445,5-444,5	444,0	444,0
		443,4-441,5		

Von allen diesen Messungen dürften wohl die von Forsling ausgeführten das meiste Vertrauen verdienen, da sie mit den besten, technischen Hilfsmitteln und in der sorgfältigsten Weise ausgeführt worden sind.

In scharfer Begrenzung erhält man aber diese 5 Absorptionsgebiete nur in verd. Lösung; in konzentrierter fliessen die beiden Banden im Gelb zusammen und die im blauen und violetten Teile verbreiten sich diffus, so dass bei sehr starker Konzentration der grösste Teil des Spektrums im Blau und Violett ausgelöscht erscheint. Hieraus geht hervor, dass die Messungen auf verdünntere Lösungen beschränkt werden mussten.

---

3. Lieb. Ann. 256 p. 159 1890.

4. Berichte 25, p. 569 1892.

5. Bih. till. K. Sv. Vet. Dkad. Handl. B. 23. Afd. I Nr. 5 1898; siehe auch ibid. B. 18 I Nr. 4 1892 und Nr. 10 1893.

6. Die Zerlegbarkeit des Praseodyms etc. Halle bei Fr. Starke 1900.

5. Ueber den Einfluss der Verdünnung bei proportionaler Schichtvergrösserung.

Nach der Annahme Knoblauch's[7]) beruht die Abnahme der Intensität, die die Absorption bei fortschreitender Verdünnung ohne entsprechende Schichtvergrösserung erleidet, auf der rein physiologischen Ursache, dass das Auge bei subjektiver Untersuchung die durch die verminderte Anzahl absorbierender Teilchen stark geschwächte Lichtauslöschung nicht mehr wahrnehmen kann. Vorhanden ist sie nach seiner Ansicht zweifellos. Er stützt diese Behauptung durch Versuche, in denen er die Schicht seiner Lösungen proportional der Verdünnung vergrössert und so eine Reihe von identischen Spektren erhält, die sich nicht nur in Bezug auf Lage, sondern auch auf Intensität decken. Auch Liveing[8]) kommt bei seinen Untersuchungen der Didym- und Erbiumsalzlösungen zu den gleichen Resultaten. Hierin liegt eine Bestätigung des Beer'schen Gesetzes und ein scheinbarer Gegenbeweis gegen die elektrolytische Dissociationstheorie, mit der Ostwald diese Erscheinung dadurch in Einklang zu bringen sucht, dass er für Salzmolekel und Metallion die gleiche Farbe, also auch die gleiche Absorptionskraft annimmt.

Um nun selbst einen Einblick in die Verhältnisse zu tun, die für das Praseodym geltend sind, wurden die nachfolgenden Versuche angestellt, bei denen ver-

7. l. c.
8. l. c.

schiedene Konzentrationen in Röhren verschiedener Länge untersucht wurden. Die Angaben der hier folgenden Tabellen beziehen sich auf neutrale, wässrige Praseodymchloridlösungen, deren Verdünnung v = 4, v = 8, v = 16, v = 64, v = 128 und deren Schichtlänge 5,10 und 20 cm betrug:

Tabelle I.[9]

Absorpt. Geb.		L=5 V=4.	L=10 V=8	L=20 V=16.
Gelb	595,5 $\mu\mu$	6,73	6,73	6,74
	590,1 „	7,14 — 7,53	7,14 — 7,54	7,13 — 7,53
Blau	482 „	19,56—19,94	19,58—19,96	19,59—19,93
	469 „	21,72—22,53	21,70—22,54	21,72—22,53
	444 „	26,42—28,80	26,34—28,80	26,36—28,90

Ebenso wurden die beiden stärksten Verdünnungen gemessen, bei denen die Absorption noch stark genug war, um sie in das Fadenkreuz einzustellen und sie so zur Messung zu bringen.

Es sind dies die Verdünnungen v = 64 im 10cm Rohr und v = 128 im 20cm Rohr.

---

9. In den hier folgenden Tabellen I und II sind die Messungen in Trommelteilen angegeben, da der Spektralapparat, der in Bezug auf die Konstanz der Lage der einzelnen Lichtarten sehr empfindlich ist, vor der Aichung gewissen Veränderungen unterzogen wurde, so dass die Umrechnung der Trommelteile in Wellenlängen fortfallen musste. Doch gestatten die in Trommelteilen gemachten Angaben einen ebenso guten Einblick in die relativen Verhältnisse wie die in Wellenlängen.

Tabelle II.

Absorpt. Geb.		L=10 V=64.	L=20 V=128.	L=20 V=256.
Gelb	595,5 $\mu\mu$	—	—	—
	590 „	7,30	7,30	7,30(?)
Blau	482 „	19,65—19,96	19,70—19,91	19,69 — — 19,92
	469 „	21,89—22,29	21,81—22,33	22,12
	444 „	26,61—28,15	26,75	—

Sicher sind hierbei nur noch die Angaben über das erste Absorptionsband im blauen Gebiet

$$\lambda = 482 \ \mu\mu,$$

da die andern Streifen entweder ganz verschwunden sind oder nur als matte Schatten ohne deutliche Abgrenzung erscheinen.

Beide Tabellen bestätigen, was Knoblauch und Liveing aussagen, dass nämlich die Lage der Streifen sich nicht ändert, wenn man Verdünnung und Schichtendicke einander proportional wachsen lässt. Auch für die Intensität der Absorption gilt dasselbe, soweit man sich auf den rohen Vergleich zweier Spektra ohne feinere Messinstrumente verlassen darf.

Es mag dahin gestellt sein, ob und wie man diese Tatsachen im Sinne der elektrolytischen Dissociationstheorie interpretieren will. Jedenfalls geht hieraus hervor, dass man auf diese Weise keinen Einblick in die Vorgänge, die sich beim Verdünnen abspielen, gewinnen kann. Deshalb wurde in den folgenden Versuchen so verfahren, dass die Schichtdicke konstant gehalten

wurde, während die Lösungen verdünnt wurden; so gelang es, Tatsachen zu finden, die den Hauptforderungen der Dissociationstheorie genügten.

6. Aenderungen der Lichtabsorption mit wechselnder Konzentration und gleichbleibender Schichtdicke.

a. Wässerige neutrale Lösungen.

Praseodymchlorid.

Das zur Untersuchung dienende Salz wurde durch Lösen von 2,742 g Oxyd in verd. Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Aufnehmen des zum Syrup eingeengten Rückstandes mit Wasser dargestellt.[10]) Die Lösung wurde auf 50 ccm aufgefüllt und entsprach einer Verdünnung v = 2.

Diese sowie sämtliche folgenden Lösungen wurden im 10cm Rohr zur Untersuchung gebracht.

Tabelle III.[11]

Absorptionsgebiet.

v	595,5 μμ	590 μμ	482 μμ	469 μμ	444 μμ
2	6,58	——— 7,75	19,10—20,26	—	—
4	6,75	7,05—7,74	19,30—20,17	—	—
8	6,75	7,14—7,55	19,63—20,22	21,70—23,90	26,50 —
16	6,72	7,14—7,10	19,63—20,09	21,86—22,60	26,91—29,11
32	6,75	7,30	19,70—20,06	21,93—22,52	27,00—28,20
64	—	—	19,70—20,04	21,93—22,38	27,00—28,40
128	—	—	19,70—20,02	22,05—22,36	27,00 —

v	595,5 $\mu\mu$	590 $\mu\mu$	482 $\mu\mu$	469 $\mu\mu$	444 $\mu\mu$
2	598,4 ——— 584,7		486,2—479,9	—	—
4	596,5	592,9—584,9	485,1—480,3	—	—
8	596,5	591,8—587,0	483,3—480,1	471,4—465,9	449,6 —
16	596,8	591,8—586,4	483,3—480,8	*471,1*—467,8	448,0—439,3
32	596,5	589,9	482,9—481,0	470,9—467,8	447,6—442,1
64	—	—	482,9—481,1	470,9—467,8	447,6—442,9
128	—	—	482,9—481,2	470,2—467,7	*447,6* —

Wie aus den Tabellen hervorgeht, bilden bei einer Verdünnung v = 2 die beiden Linien im gelben Teil eine zusammenhängende starke Bande, in der ein Absorptionsminimum andeutungsweise zu sehen ist. Sie teilt sich bei fortschreitender Verdünnung in zwei Absorptionsstreifen, welche beide verschwinden bei einer Verdünnung v = 64.

Im blauen und violetten Spektralgebiet ist nur der erste Streifen

$$\lambda = 482\ \mu\mu$$

messbar, während die Streifen

$$\lambda = 469 \text{ und } \lambda = 444\ \mu\mu$$

---

10. Wenn auch hierbei keine absolute neutrale Lösung erhalten wird, so ist doch die freie Säure in so geringem Ueberschuss vorhanden, dass sie ohne Einfluss auf die Lichtabsorption bleibt.

11. Der erste Teil dieser und der folgenden Tabellen gibt die Messungen in Trommelteilen, der zweite in Wellenlängen $\mu\mu$ an.

sich in einem Gebiet befinden, das durch starke Schattenbildung zu lichtschwach ist, als dass jene sich genügend scharf davon abheben könnten. Der erste von beiden wird bei $v = 32$ recht gut sichtbar, so dass er mit ziemlicher Genauigkeit in das Fadenkreuz eingestellt werden kann.

$\lambda = 444\ \mu\mu$ bleibt unbestimmbar.

Aus diesen Feststellungen geht hervor, dass von der Verdünnung $v = 8$ an die Breite der Absorptionsbanden bei weiterer Verdünnung konstant bleibt. Die beigefügte Figur (Tafel 2, Fig 1) zeigt dies Verhalten ganz deutlich. Sie bezieht sich auf das Absorptionsgebiet

$$\lambda = 482\ \mu\mu.$$

In ihr sind die Trommelteile als Abscissen, die Verdünnungen als Ordinaten abgetragen. Der Knick in der Kurve bei $v = 8$ wird zweifellos auf einen Beobachtungsfehler zurückzuführen sein. Ausserdem tritt in der Figur die Tatsache klar hervor, dass mit wachsender Konzentration eine unsymmetrische Verbreiterung der Bande und zwar eine stärkere nach dem weniger brechbaren Ende zu erfolgt.

Praseodymnitrat.

Das Nitrat wurde dargestellt durch Lösen von 2,742 g Oxyd in Salpetersäure, durch mehrfaches Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser und Auffüllen der Lösung auf 50 ccm. Die Untersuchungen ergaben folgende Werte:

Tabelle IV.

Absorptionsgebiet.

v	595,5 $\mu\mu$	590 $\mu\mu$	482 $\mu\mu$	469 $\mu\mu$		444 $\mu\mu$	
2	6,57	——— 7,78	19,19—20,18	21,04—	*23,99*	25,09—	*29,50*
4	6,74	7,13—7,70	19,38—20,10	*21,34*	*22,72*	25,61	—
8	6,74	7,15—7,55	19,49—20,01	21,58	*22,47*	25,80	—
16	6,74	7,15—7,47	19,59—19,95	21,71	22,38	26,52	—
32	—	7,33	19,68—19,95	21,80	*22,38*	26,81	—
64	—	—	19,65—19,92	*21,76*	22,35	26,80	—
128	—	—	19,64—19,95	21,77	22,36	26,70	—
2	598,5	——— 584,3	485,7—480,3	475,7—	*460,3*	455,4—	*437,7*
4	596,6	593,1—585,2	484,6—480,8	*474,0—*	*460,8*	453,0—	438,5
8	596,7	592,9—587,0	484,1—481,2	472,8	*468,1*	452,5	—
16	597,1	592,9—587,9	483,5—481,6	472,1	468,6	449,6	—
32	—	589,6	483,0—481,6	471,6	*468,6*	448,6	—
64	—	—	483,2—481,7	*473,3*	468,7	448,3	—
128	—	—	483,2—481,6	470,8	468,6	448,6	—

Das Spektrum des Nitrats ist bei einer Verdünnung v = 2 von dem des Chlorids kaum verschieden, nur ist die Absorption beim letzteren im violetten Teil bedeutend intensiver, eine Erscheinung, die für das Chlorid in starker Konzentration charakteristisch ist und auch von Liveing konstatiert wird. Beim Photographieren des Absorptionsspektrums einer stark konz. Salzsäurelösung findet er diese starke Verdunkelung

im violetten Teil wieder und schreibt sie daher der Wirkung des stark konzentrierten Chlorions zu. Diese Vermutung werden auch wir später bestätigt finden.

Das Absorptionsband

$$\lambda = 482\ \mu\mu$$

ist beim Chlorid bei $v = 16$ auf seine Minimalbreite zurückgegangen, sein weniger brauchbares Ende sogar schon bei $v = 8$. Dieses Konstantbleiben tritt beim Nitrat für das weniger brechbare Ende ebenfalls schon bei $v = 16$ ein, für das brechbarere allerdings erst bei $v = 32$.

Das Band

$$\lambda = 496\ \mu\mu$$

scheint bei beiden Salzlösungen gleichzeitig bei $v = 32$ konstant zu werden.

Das weniger brechbare Ende der Bande

$$\lambda = 444\ \mu\mu$$

ist beim Chlorid schon bei $v = 16$ so gut wie konstant, beim Nitrat erst bei $v = 32$.

Es erreicht also das Absorptionsspektrum des Chlorids beim Verdünnen etwas früher seinen Endzustand als das des Nitrats (Tafel 2, Fig. 2).

Vergleichen wir bei beiden die Spektren der Verdünnungen $v = 32$, $v = 64$ und $v = 128$, so fällt ihre Identität in die Augen, da der Unterschied von 0,07 Trommelteilen beim brechbareren Ende von

$$\lambda = 482\ \mu\mu$$

innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Allerdings ist eine auffallende Abweichung von 0,22 Trommelteilen am benachbarten Ende von

$$\lambda = 469\ \mu\mu$$

zu konstatieren.

Die Kurve für die Randverschiebung des Absorptionsgebietes

$$\lambda = 482$$

(Tafel 2, Fig. 2) zeigt einen ganz ähnlichen Verlauf wie die für das Chlorid geltende.

Praseodymsulfat.

2,472 g Praseodymoxyd werden in einer Platinschale mit Wasser angerührt, mit konz. Schwefelsäure erhitzt und bis zur Gewichtskonstanz mit fächelnder Flamme geglüht. Das Sulfat löst sich in Eiswasser und wird auf 50 ccm aufgefüllt.

Tabelle V.

Absorptionsgebiet.

v	595,5$\mu\mu$	590$\mu\mu$	482$\mu\mu$	469$\mu\mu$	444$\mu\mu$
2	6,61	——— 7,85	18,95—*20,16*	— —	— —
4	6,73	7,14—7,63	19,18—*20,21*	*21,04* —	— —
8	6,73	714—7,58	19,48—20,10	21,62—22,63	26,08 —
16	6,73	7,10—7,53	*19,56—20,02*	*21,71*—22,50	26,47 —
32	—	7,30	19,62—19,97	*21,77*—22,38	26,82 —
64	—	—	19,64—19,77	21,75—12,35	26,73 —
128	—	—	19,80	22,15	27,06—27,92

v	595,5 μμ	—	—	—	—	—	—
2	598,1	——— 583,5	487,1—*480,4*	—	—	—	
4	596,7	592,9—586,6	485,7—480,1	475,7—	—	—	
8	596,7	591,8—586,6	484,1—480,8	472,6—467,3	451,3	—	
16	596,7	592,6—587,2	*483,7—581,2*	*472,1*—467,9	450,1	—	
32	—	589,9	483,3—481,5	*471,7*—468,5	448,2	—	
64	—	—	483,2—481,5	471,8—468,7	448,7	—	
128	—	—	482,3	469,7	447,4—447,0		

Das Spektrum der stark verd. Sulfatlösungen ist vollständig identisch mit denjenigen der entsprechenden Chlorid- und Nitratlösungen. In konzentrierten Lösungen scheint eine Verschiebung der Banden nach dem roten Ende zu vorzuliegen.

Konstanz der Lage erhalten wir bei der Verdünnung v=32. Schon Forsling hebt diese Uebereinstimmung zwischen Chlorid, Nitrat und Sulfat des Didyms hervor.

Auch hier zeigt die Kurve (Tafel 2, Fig. 3) für die Randverschiebung der ersten blauen Absorptionsbande ein wenig verändertes Bild.

Praseodymacetat.

Entgegen der Behauptung Schéele's,[12]) dass Praseodymoxyd sich leicht in Essigsäure löst, gelang es nicht, vom Oxyd oder Superoxyd aus direkt das Acetat

12. C. v. Schéele, Om Praseodym och några af dess föreningar Upsala, 1900 p. 68 u. Z. anorg. Chemie 18 p. 363 1898.

zu erhalten. Es musste vielmehr das Hydroxyd aus der Chloridlösung mittelst Ammoniaks in der Siedehitze gefällt werden. Der Niederschlag wurde mit kochendem Wasser digeriert, wobei man schon beim fünften bis sechsten Male mit Nesslers Reagenz kein Ammoniak mehr nachweisen konnte. Durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure verhinderte man ihn leicht daran, sich kolloidal zu lösen.

Das Hydroxyd löst sich glatt in Essigsäure; aus der Lösung schieden sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade die lauchgrünen Krystalle von der Zusammensetzung Pr. $(CH_3COO)_3 + {}^3/_2\ H_2O$ aus, die abgesaugt auf Fliesspapier abgepresst und über Aetzkali getrocknet wurden. Zur Darstellung einer $^1/_1$ n-Lösung wurden also 5,559 des Salzes in 50 ccm Wasser gelöst.

Tabelle VI.

Absorptionsgebiet.

v	595,5μμ	590μμ	482μμ	469μμ	444μμ
2	6,52 ———	——— 7,75	18,90—20,19	20,75 ———	——— 29,20
4	6,68	7,06—7,54	*19,25*—20,13	*21,14*—22,93	25,35—29,30
8	6,69	7,08—7,51	19,48—20,03	21,63—*22,56*	26,10—29,25
16	6,70	7,11—7,43	19,55—20,00	21,72—22,46	26,65—28,65
32	—	—	*19,55*—20,02	21,73—*22,33*	26,63—29,00
64	—	—	19,64—20,03	21,81—22,35	26,68—28,80
128	—	—	19,64—19,98	22,25	26,94—28,70

v	595,5 $\mu\mu$	590 $\mu\mu$	482 $\mu\mu$	469 $\mu\mu$	444 $\mu\mu$
2	599,1 ——— 584,7		487,5—480,2	477,2 ———————— 438,9	
4	597,3	592,4—587,1	*485,4*—480,6	*475,1*—465,7	454,4—438,5
8	597,2	592,5—587,5	484,1—481,1	472.5—*467,6*	451,2—438,7
16	597,0	592,2—588,4	483,7—481,3	472,0—468,1	449,0—441,1
32	—	—	*483,8*—481,2	471,4—*468,5*	449,0—439,7
64	—	—	483,2—481,1	471,5—468,8	448,4—440,5
128	—	—	483,2—481,4	469,2	447,8 440,9

Auffallend weichen hier die Absorptionsbanden im gelb gegen die bisher erhaltenen Spektra ab. Sie scheinen, wenn auch nur wenig, nach dem roten Ende zu verschoben. Der Unterschied der Lagen beträgt allerdings höchstens

$$0{,}05 \text{ Trommelteile} = 0{,}6\ \mu\mu$$

Auch ist die Absorption hier schon bei v=32 so schwach geworden, dass auf eine Messung verzichtet werden musste.

Die Bande

$$\lambda = 482\ \mu\mu$$

ist in stark verd. Lösung wieder vollständig identisch mit der entsprechenden in den Spektren des Chlorids, Nitrats und Sulfats bei starker Verdünnung. Bei grösserer Konzentration scheint auch bei ihr der weniger brechbare Rand nach dem Rot zu verschoben zu sein; auch seine Breite wird etwas später als sonst konstant, nämlich erst bei v=64.

$$\lambda = 460\ \mu\mu$$

erstreckt sich bei starker Konzentration ununterbrochen bis ins violette Gebiet mit

$$\lambda = 444\ \mu\mu$$

durch starke Schattenbildung verbunden. Die Absorption ist hier wieder stärker wie bei den bisher untersuchten Salzen. Bei v=4 tritt allmählich Aufhellung ein, so dass beide Banden gut messbar werden. Dabei sieht man, dass beim Acetat die Ränder etwas verschwommen sind. Konstanz der Lage tritt zwischen v=32 und v=64 ein (siehe auch Tafel 2 Fig. 4).

b. Einfluss eines starken Säureüberschusses auf das Absorptionsspektrum.

Die folgende Versuchsreihe behandelt die Wirkung, die ein sehr grosser Säureüberschuss auf die Absorptionsspektren ausübt. Untersucht wurden zu diesem Zweck das Chlorid in gesättigt salzsaurer und das Acetat in Eisessiglösung. Da die Vorversuche die bedeutend gesteigerte Lichtabsorption zeigten, so dass das Einstellen des Fadenkreuzes unmöglich gemacht wurde, so wurden als Ausgangslösungen meist nur $^1/_4$ n-Aequivalentlösungen benutzt.

Praseodymchlorid in konz. Salzsäure.
(spez. Gew. 1,12)

Die Lösung wurde durch Auflösen von 2,742 g Oxyd in konz. Salzsäure und durch Auffüllen mit derselben

auf 50 ccm dargestellt. Auch beim Verdünnen wurde jedesmal konz. Salzsäure benutzt.

Tabelle VII.

v	595,5μμ	590μμ	482μμ	469μμ	444μμ
2	6,62 ———	7,80	19,00—20,52	20,48 —	—
4	6,71	7,10—7,56	*19,29—20,24*	21,16 —	—
8	6,71	7,08—7,55	19,50—20,12	21,71 —	—
16	6,73	7,14—7,55	19,60—20,04	21,72 —	—
32	—	7,30	19,66—20,01	21,86—22,36	—
64	—	—	19,65—19,97	21,92—22,38	26,80 —
128	—	—	19,65—19,98	21,92—22,36	26,85 —

v	595,5μμ	590μμ	482μμ	469μμ	444μμ
2	598,0 ———	584,1	486,8—478,5	476,8 —	—
4	596,9	593,1—586,9	*485,1—480,0*	475,0 —	—
8	597,0	592,9—587,0	484,0—480,6	472,1 —	—
16	596,7	592,3—587,0	483,5—481,1	472,0 —	—
32	—	589,9	483,1—481,3	471,2—468,6	—
64	—	—	483,2—481,5	470,9—468,6	448,4 —
128	—	—	483,2—481,5	470,9—468,6	448,2 —

Der Einfluss der Salzsäure auf die Lichtabsorption macht sich in diesem Spektrum naturgemäss noch stärker bemerkbar, als beim neutralen Chlorid. Von Trommel-

teil 19,00 d. i.

$$\lambda = 487\ \mu\mu$$

ab erstreckt sich bei den Verdünnungen v=2 und v=4 ein starkes zusammenhängendes Absorptionsgebiet bis ins Ultraviolette. Nur ein schwaches Absorptionsminimum lässt die Grenze der Bande

$$\lambda = 482\ \mu\mu$$

erkennen, und noch bei der Verdünnung v=16 sind die Banden

$$\lambda = 469\ \mu\mu \text{ und } \lambda = 444\ \mu\mu$$

ohne jede dazwischen liegende Aufhellung miteinander verbunden. Damit hängt zusammen, dass die Lösung bei sehr geringer Konzentration (v = 128) eine tiefere Grünfärbung zeigt, als dies bei den neutralen Lösungen in entsprechender Verdünnung der Fall war.

Sonst unterscheiden sich die Spektren in keiner Beziehung, weder durch Lage noch durch Breite der Banden von denen des neutralen Chlorids; doch wird die konstant bleibende Breite der letzteren erst bei einer Verdünnung, welche zwischen v=16 und v=32 liegt, statt v=8 erreicht. Selbst in konzentrierteren Lösungen sind wesentliche Abweichungen, die ausserhalb der Fehlergrenzen lägen, nicht zu konstatieren. Die Kurve für die Lage des Absorptionsgebietes

$$\lambda = 482\ \mu\mu$$

zeigt die gleichmässige Abnahme beider Grenzen desselben (Tafel 2, Fig. 5).

Praseodymacetat in Eisessig.

Etwas auffallender sind schon die Einflüsse des Eisessigs, der hier gleichzeitig die Rolle der freien Säure und des organischen Lösungsmittels spielt.

Tabelle VIII.

Absorptionsgebiet.

v	595,5μμ	590μμ	482μμ	469μμ	444μμ	
2	6,78	7,16—7,80	19,18—20,17	21,87—23,50	—	—
4	6,80	7,15—7,39 (7,80)	19,37—19,97	21,43—22,69	25,40	—
8	6,80	7,30	19,45—19,90	21,58—22,33	26,05	—
16	--	—	19,63	22,00	26,20	—
2	596,1	591,6—584,1	485,7—480,8	476,6—462,8		—
4	595,8	591,7—588,9(584,1)	484,7—481,5	473,6—466,9	454,1	—
8	595,8	589,9	484,3—481,8	472,8—468,8	451,5	—
16	—	—	483,3	470,5	450,8	—

Die Darstellung der Lösung geschah in der Weise, dass das wie oben angegeben erhaltene, krystallisierte Salz abgewogen und in Eisessig gelöst wurde. Die Verdünnungen wurden ebenfalls durch Zusatz von Eisessig erhalten.

Besonders stark verändert werden die Banden im

gelben Gebiet, von denen die erste

$$\lambda = 595\,\mu\mu$$

um 0,06 Trommelteile nach dem roten Ende zu verschoben wird, während die zweite,

$$\lambda = 590{,}1\,\mu\mu$$

die bis jetzt als breiter, ziemlich scharf begrenzter Streifen aufgetreten war, am brechbareren Ende in einen langen Schatten ausläuft. Dieselbe Erscheinung der diffusen Randschattenbildung zeigen auch die Absorptionsstreifen im blauen Teil des Spektrums, doch sind ihre Ränder ziemlich genau in das Fadenkreuz einzustellen, da sie sich vom lichtstarken Hintergrund gut abheben.

Merkwürdig ist das Spektrum (Tafel 1, Fig. 2) noch deshalb, weil erstens jene drei Banden im blauen Spektralgebiet bedeutend nach dem roten Ende zu verschoben sind, und zweitens, weil es überraschend schnell verblasst. So konnten bei v=16 nur noch die Mitten auf das Fadenkreuz eingestellt werden, welche hier an den Stellen liegen, wo bei den bisher gemessenen Banden die linken Bänder sich befanden.

Diese Erscheinung der Verschiebung nach dem roten Ende zu und des schnellen Verblassens scheint für organische Lösungsmittel charakteristisch zu sein. Jedenfalls findet man sie bei der neutralen alkoholischen und salzsauren alkoholischen Lösung des Praseodymchlorids wieder. Gerade die erstere gibt ein Spektralbild, das dem des Acetats in Eisessig sehr ähnlich ist.

Auch in diesem Fall zeigt die Kurve (Tafel 2, Fig. 6)

denselben Verlauf wie die vorhergehend, für das Chlorid in salzsaurer Lösung geltende, nämlich gleichmässige Abnahme beider Ränder der Absorptionsbande mit der Konzentration.

c. Einfluss eines organischen Lösungsmittels auf das Spektrum des Praseodymchlorids.

Praseodymchlorid in neutraler, alkoholischer Lösung.

In diesem Falle wurde nicht vom Oxyd ausgegangen, sondern, um eine möglichst neutrale und wasserfreie Lösung zu erhalten, vom festen Chlorid; dieses wurde nach einer Vorschrift von Meyer und Koss[13]) dargestellt, nach der man ein sehr reines Produkt erhält. Praseodymsuperoxyd wurde in gesättigt salzsaurem Alkohol gelöst, die Lösung nach ihrer Filtration durch Asbest mit wenigen Tropfen Wasser versetzt und in einer Kältemischung von etwa — 15^0 gekühlt, worauf sich das Chlorid mit 7 Mol. Krystallwasser in maigrünen Nadeln ausschied. Statt es nun sofort auf gehärtetem Filter abzusaugen und mit wasserfreiem Aether auszuwaschen, wurde vorgezogen, es mehrere Male damit zu dekantieren, dann noch einmal in neutralem Alkohol zu lösen und unter starker Kühlung das Salz mit Aether auszufüllen, nachdem wieder einige Tropfen Wasser zugesetzt waren. Das abgesaugte Salz wurde

---

13. Berichte. 35, p. 2622 (1902).

mit Aether einmal durchgewaschen, der sich bei der Prüfung mit Silbernitrat völlig frei von Salzsäure zeigte. Auf diese Weise wurde vermieden, dass das stark hygroskopische Salz auf dem Saugfilter Feuchtigkeit anzog, was zu Fehlern beim Abwägen der Substanz geführt hätte.

Von dem auf diese Weise dargestellten Heptahydrat wurden 1,544 g in 50 ccm Alkohol gelöst und die so erhaltene $^1/_4$ n-Aequivalentlösung zur Messung gebracht.

Tabelle IX.

Absorptionsgebiet.

v	595,5 μμ 590 μμ	482 μμ	469 μμ	444 μμ
4	6,70—7,17 (7,96)	19,16—20,05	21,16—22,40	25,50—29,00
8	6,73—7,08 (8,00)	19,19—19,90	21,21—*22,46*	26,00—28,73
16	6,94	19,37—19,97	21,35—22,16	26,38—28,55
32	6,93	19,40—19,84	21,43—*22,15*	26,40—28,30
4	597,1—591,5 (582,2)	485,9—481,0	475,0—469,2	453,7—439,7
8	596,7—502,5 (581,9)	485,7—481,8	474,7—*468,1*	451,7—440,8
16	594,2	484,7—481,5	474,0—469,7	450,1—441,5
32	594,3	484,5—482,1	473,6—*470,1*	449,7—442,4

Am meisten veränderte sich die Absorption im gelben Spektralgebiet: Statt zweier deutlich getrennter

Streifen ist nur einer zu sehen, der wie beim Eisessig in die grüne Region hinein diffus verschwimmt (siehe Tafel 1, Fig 3). Er verblasst schnell beim Verdünnen ohne sich zu teilen. Die in Klammern stehenden Zahlen in der Tabelle geben die Grenzen seines Schattens an.

Die Banden im blauen Teil sind sehr gut sichtbar; sie sind alle stark nach dem roten Ende zu verschoben, was hier noch stärker hervortritt als bei den Lösungen in Eisessig. Auffallend ist, dass die Bande

$$\lambda = 469\ \mu\mu$$

nur noch ganz matt bei v=32 zu sehen ist, während

$$\lambda = 482\ \mu\mu \text{ und } \lambda = 444\ \mu\mu$$

verhältnismässig kräftig hervortreten, ein Verhalten, welches bisher nie mit solcher Deutlichkeit beobachtet wurde. Zu bemerken ist noch, was aus der Tabelle nicht hervorgeht, dass die Banden bei fortgesetztem Verdünnen ihre Lage und Breite beibehalten.

Praseodymchlorid in alkoholischer Salzsäure.

Das Hepthydrat wurde in abgewogener Menge in gesättigter, rauchender, alkoholischer Salzsäure gelöst.

Tabelle X.

Absorptionsgebiet.

v	595,5 μμ	590 μμ	482 μμ	469 μμ	444 μμ
4	6,50—6,98	(7,36)	18,92—19,72	21,15—22,20	25,50 —
8	6,50—7,12		19,06—19,88	21,15—22,08	25,59 —
16	6,80		19,03—19,72	21,12—22,06	25,55 —
32	—		19,13—19,63	21,16—22,01	26,00

4	599.4—593,7 (589,2)	487,3—482,8	475,0—469,3	453,7	—
8	599,4—592,0	486,4—481,9	475,0—470,1	453,4	—
16	595,9	486,6—482,8	475,2—470,2	453,0	—
32		486,0—483,3	475,0—470,5		451,7

Die Banden in gelb sind hier bei v = 4 merkwürdig verändert: Man sieht zuerst ein breites, mattes Band, dann fast verschwunden einen feinen Absorptionsstreifen bei Trommelteil 7,36 d. h.

$$\lambda = 589,2\ \mu\mu$$

und schliesslich bei Trommelteil 8,13 d. h.

$$\lambda = 580,3\ \mu\mu$$

einen schmalen, zum ersten Mal beobachteten Streifen, der wahrscheinlich zum Neodym gehört.

Mit Ausnahme der ersten Bande sind alle bei der nächsten Verdünnung verschwunden. Diese selbst bleibt bis v=16 sichtbar.

Im blauen Teil sind keine auffallenden Abweichungen eingetreten. Nur tritt hier die Absorptionskraft der Salzsäure wieder hervor, sodass man ein schwer zu bestimmendes Bild von der Länge der einzelnen Banden bekommt. Bei fortschreitender Verdünnung sehen wir sie im heller werdenden Spektrum noch stärker nach links verschoben, als bei der neutral-alkoholischen und der Eisessig-Lösung, doch ändert sich ihre Breite mit den verschiedenen Konzentrationen nicht oder doch nur wenig.

d. Das Spektrum des Kaliumpraseodymkarbonats.

Der letzte Versuch zeigt das Absorptionsspektrum des Praseodyms, wenn dieses sich im Anion komplex gebunden vorfindet. Zu diesem Zwecke wurde eine ziemlich konz. Chloridlösung, die 1,39 g Oxyd enthielt, in gesättigte Kaliumkarbonatlösung eingetragen, der entstandene Niederschlag durch starkes Schütteln gelöst und die Lösung durch Zusatz von Kaliumkarbonatlösung auf 50 ccm aufgefüllt. Da zur Klärung durch Asbest filtriert werden musste, so waren Ungenauigkeiten in der Konzentration nicht zu vermeiden.

Tabelle XI.

Absorptionsgebiet.

v	595,5 μμ 590 μμ	482 μμ	469 μμ	444 μμ
2	6,35 – 7,57 (7,93)	18,11—19,62	20,06 —	—
4	6,40 – 7,40	18,84—19,68	20,58 —	—
8	6,36—7,35 (7,62)	18,91—19,65	20,95—22,43	25,30—28,76
16	6,44 —	18,95—19,66	21,00—22,22	26,00—28,70
2	601,1—586,7 (582,5)	492,9—483,3	481,0 —	—
4	600,5—588,7	487,9—483,0	478,2 —	—
8	601,0—589,4 (586,1)	487,4—483,1	476,3—468,3	454,3—440,6
16	600,1 —	487,2—483,2	475,9—496,4	451,7 | 440,9

Die einzelnen Streifen haben in diesem Spektrum eine so bedeutende Lagenveränderung erfahren, dass man einen ganz anderen Körper in Händen zu haben glaubt (Tafel 1, Fig. 4). Nicht nur sind, wie bei den anderen nicht neutral-wässerigen Lösungen die Banden im blauen Gebiet stark verschoben, sondern gerade die Absorption im gelben Teil zeichnet sich dadurch aus, dass sie auf beiden Rändern stark diffuse Schatten zeigt, links einen schmalen, rechts einen breiten sich etwa bis Trommelteil 8,00 d. i.

$$\lambda = 581{,}8 \; \mu\mu$$

erstreckenden.

Der brechbarere Teil des Spektrums ist wieder durch starke Lichtabsorption verdunkelt, so dass die Banden

$$\lambda = 469 \; \mu\mu \text{ und } 440 \; \mu\mu$$

zunächst bei v=2 und v=4 nur durch ein nichteinstellbares Absorptionsminimum getrennt sind. Erst bei den folgenden Verdünnungen werden sie messbar. Die Verschiebungen nach dem roten Ende zu sind hier so stark, dass man bei den verd. Lösungen, die übrigens schon bei v=16 ein konstant bleibendes Spektralbild geben, die linken Ränder an den Stellen findet, wo bei der neutralen Chloridlösung die rechten Ränder liegen, d. h. dass sie um ihre eigene Breite verschoben worden sind.

7. Zusammenfassung.

Die vorstehenden Messungen beziehen sich zunächst auf die neutralen wässerigen Lösungen der Praseodymsalze, und zwar des Chlorids, Nitrats, Sulfats und

Acetats. Dabei zeigt sich vollständige Uebereinstimmung dieser 4 Salze in stark verd. Lösungen. In konz. Lösungen sind bei allen die Absorptionsbanden diffus verbreitert; diese Bildung verschwimmender Randschatten verschwindet beim Verdünnen, wobei sich die einzelnen Banden verengern. Und zwar herrscht wieder die allen gemeinsame Eigenschaft vor, dass die weniger brechbare Seite einer jeden Bande rascher abfällt, als die brechbare, bis bei einer bestimmten Verdünnung, die bei den verschiedenen Salzen verschieden ist, die Breite und Lage der einzelnen Absorptionsgebiete unverändert bleibt und nur noch ihre Intensität der Konzentration entsprechend zurückgeht. Nennt man nun den Punkt, von dem ab die Absorptionsbanden nur noch ihre Intensität und nicht mehr ihre Breite ändern „optische unendliche Verdünnung", so sieht man, dass diese am frühesten beim Chlorid (v=8), später beim Nitrat und Sulfat (v=16 und v=32), am spätesten beim Acetat (v=64) eintritt. Dem Sinne nach lassen diese Aenderungen einen Zusammenhang des optischen Verhaltens mit der beteiligten Säure, d. h. mit ihrer Ionenkonzentration erkennen.

Diese Identität der Spektren in den stark verd. Lösungen, sowie die Abhängigkeit des Eintretens der unendlichen optischen Verdünnung von der Stärke der beteiligten Säure sind als ein Beweis anzusehen für die Berechtigung der Ost-

wald'schen Behauptung, nämlich dass die Lichtabsorption eine Funktion der Dissoziation ist.

Verschieden ist das Verhalten der einzelnen Banden beim Verdünnen; hierbei ist besonders hervorzuheben, dass die Absorptionsbanden im gelben Teil des Spektrums

$$\lambda = 595{,}5\ \mu\mu \text{ und } \lambda = 590\ \mu\mu$$

viel eher verschwinden als die im blauen und violetten Teil. Wie aus der Messung der stark salzsauren, wässerigen Lösung hervorgeht, hat ein Ueberschuss von freier Säure wohl einen Einfluss auf die Intensität, aber nicht auf die Lage der einzelnen Absorptionsgebiete, sofern die Lösung verdünnt ist, eine Erscheinung, welche mit der Dissoziationstheorie ebenfalls im Einklang zu stehen scheint. Veränderungen im Spektrum werden dagegen durch organische Lösungsmittel hervorgerufen. Ihre Wirkung besteht hauptsächlich darin, dass die beiden Banden im gelben Teil zu einer einzigen sich zusammenschliessen, die dann bedeutend diffusere Ränder aufweist als die entsprechenden Banden im Spektrum der wässerigen Lösungen, während die Absorptionsstreifen im brechbareren Gebiet eine Verschiebung nach dem roten Ende zu erfahren. Den Uebergang bildet als Lösungsmittel der Eisessig, der die im Gelb gelegene Absorption mit Ausnahme der diffusen Verbreiterung nicht verändert und die einzelnen Banden im blauen und violetten Teil nur wenig verschiebt. Im Spektrum der neutralen alkoholischen Lösungen ist im Gelben nur ein Absorptionsstreifen

mit starken Schatten zu sehen. Die Verschiebung der blauen Banden ist stärker geworden. In salzsaurer alkoholischer Lösung sind die Banden noch mehr verschoben, die diffuse Schattenbildung noch intensiver.

Am weitesten geht die Veränderung des Spektrums bei der Kaliumpraseodymkarbonatlösung, in der das Praseodym entweder im komplexen Anion gebunden oder doch die Dissoziation infolge der starken Konzentration der alkalischen Lösung auf ein Minimum herabgedrückt ist.[14]) Hiernach nimmt die Kaliumkarbonatlösung, die alkoholische und alkoholisch-salzsaure Lösung eine Sonderstellung ein.

Aus diesen Erscheinungen dürfte hervorgehen, dass die verändernde Wirkung der organischen Lösungsmittel nicht blos auf der Zurückdrängung der Dissoziation beruht, die die Elektrolyten in wässeriger Lösung erfahren, sondern dass ebenso wie beim Doppelkarbonat eine innigere chemische Bindung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel stattfindet.

B. Elektrolytische Leitfähigkeit von Salzen der seltenen Erden.

Die vorstehend mitgeteilten optischen Versuche haben in gewissen Grenzen einen Zusammenhang

14. Dass in diesen Alkalikarbonatlösungen tatsächlich konstitutive Einflüsse die Lichtabsorption stark modifizieren, zeigt noch besser die Lösung des Neodymkaliumkarbonats, welche im Gegensatz zu der Farbe der gewöhnlichen Neodymsalze rein blau erscheint. (siehe Muthmann und Stützel l. c.)

zwischen dem elektrolytischen Dissoziationszustand und der Lichtabsorption der Lösung erkennen lassen. Es war somit von Interesse, in Beziehung hierzu das elektrische Leitvermögen von Salzen des Praseodyms zu bestimmen, um hieraus ein Urteil zu gewinnen, ob ein Parallelismus zwischen dem Gang der Leitfähigkeit resp. dem Dissoziationszustand und den optischen Veränderungen bei wechselnden Verdünnungen zu konstatieren ist. Die Schwierigkeiten, welche der scharfen Durchführung eines solchen Vergleichs entgegenstehen, sind schon im einleitenden Teil gewürdigt worden. Sie bestehen vor allem darin, dass man über den Gang der Dissoziation bei Salzen mehrwertiger Metalle keine genaue Kenntnis erlangen kann. Sie wird eine stufenweise sein, so dass man bei gegebener Verdünnung über die Natur der vorhandenen Ionen im Zweifel ist.

Angaben über die Leitfähigkeit der Salze der seltenen Erden finden sich vereinzelt in der Literatur. Sie sollen im Verlauf dieser Arbeit an den entsprechenden Stellen ausführlich zitiert werden.

Apparate.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen wurde die Wheatstone'sche Brücke in der von Ostwald-Kohlrausch gegebenen Anordnung benutzt. Die Zersetzungszelle war ein ovales Glasgefäss, in das zwei feste, mit Quecksilbernäpfen in Verbindung stehende Platinelektroden eingeschmolzen waren und dessen Hals mit einem durchbohrten Gummistopfen geschlossen wurde, so dass auf einem hineingesteckten Thermometer

die Temperatur jederzeit abgelesen werden konnte. Befestigt war das Ganze in einem Holzrahmen. In einem gewöhnlichen Ostwald'schen Wasserbadthermostaten wurde es auf der konstanten Temperatur von $+25^0 \pm 0{,}2)$ C. gehalten.

Das zu diesen Versuchen benutzte Lösungswasser war von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und ausser duch Destillieren noch durch Ausfrieren gereinigt. Seine Leitfähigkeit ergab sich zu

$$\lambda = 4{,}796 \times 10^{-6}$$

und wurde vernachlässigt. Die Widerstandskapazität C des Gefässes wurde nach der Formel

$$C = \lambda \,.\, w$$

berechnet, wobei die Leitfähigkeit einer 1/50 n.Clorkaliumlösung

$$\lambda = 0{,}002765$$

benutzt wurde. Es wurde C=0,4352 gefunden. Nach Beendigung der Versuche wurde C noch einmal geprüft und ergab denselben Wert.

Bestimmung der Konzentration.

Da sowohl die Chloride als auch die wasserfreien Sulfate der seltenen Erden zu hygroskopisch sind, um genaue Normallösungen durch Abwägen der Substanz zu geben, wurde eine tarierte Menge in 100 ccm Wasser gelöst und die Konzentration in der Weise bestimmt, dass 25 oder 50 ccm der Lösung mit Schwefelsäure im gewogenen Porzellantiegel eingedampft, der Ueberschuss der letzteren weggeraucht und der Rückstand

bis zur Gewichtskonstanz mit fächelnder Flamme geglüht wurde. Aus dem so erhaltenen Sulfat wurde dann die Verdünnung in Grammäquivalenten berechnet. Die Ausgangslösungen, deren Volum jedesmal 50 ccm betrug, wurden in der Weise verdünnt, dass 25 ccm mittelst einer auf Einlauf geaichten Pipette aus dem Gefäss entnommen und durch das auf 25° erwärmte Wasser aus einer auf Ausfluss geaichten Pipette ersetzt wurde.

1. Leitvermögen der Chloride.

Praseodymchlorid.

Das Chlorid wurde auf die S. 48 angegebene Weise dargestellt.

In 25 ccm der Ausg. Lös. waren enth. 0,0769 g Sulfat
„ 100 „ „ „ „ „ „ 0,2646 g Chlorid
entsprechend einer Verdünnung v = 31,26

Verdünnung v	Aequivalentleitfähigkeit μ
21,26	105,3
62,52	112,25
125,04	120,1
250,08	125,1
500,16	130,4
1000,32	135,7

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 30,4.$$

Aus diesen Werten geht zunächst hervor, dass die Dissoziation beim fortschreitenden Verdünnen voll-

ständig normal verläuft. Hydrolyse tritt nicht ein; selbst nach 24 stündigem Stehen der einzelnen Lösungen bleibt ihre Leitfähigkeit vollständig konstant. Obgleich das Chlorid die Tendenz zeigt, einem Endwert für μ zuzustreben, so ist eine Verdünnung wie v=1024 noch ziemlich weit davon entfernt. Da die Bestimmung der Drahtlängen bei dieser Verdünnung bei einem Vergleichswiderstand R=10 000 Ohm ein sehr ungenaues Minimum gab, so wurde von weiteren Verdünnungen abgesehen. Ein Wert für λ_{∞}, aus dem man nach der Formel

$$\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda_{\infty}}$$

den Dissoziationsgrad hätte berechnen können, ist also nicht erhalten worden.

Der Vorteil, den diese Versuchsreihe für die optischen Untersuchungen brachte, war die Feststellung, dass Hydrolyse selbst bei geringer Konzentration nicht eingetreten war.

Diese Tatsache ist zugleich ein Ausdruck für die relativ starke Basizität des Praseodyms, die wir bei den anderen seltenen Erden wiederfinden werden. Diese sind wirklich unter den dreiwertigen Metallen die einzigen, deren Salze durch Wasser nicht gespalten werden. Hieraus folgt, dass der Einfluss des Wassers sowohl bei den optischen Versuchen wie bei den Leitfähigkeitsbestimmungen keine Rolle spielen kann. Infolgedessen finden wir auch bei den oben mitgeteilten Werten eine durchaus normale Steigerung der Leitfähigkeit mit der

Verdünnung. Die Differenz

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 30,4$$

steht im vollständigen Einklang mit der Ostwald-Walden'schen Valenzregel, welche für das Chlorid eines dreiwertigen Metalls das Produkt 3 . 1 . 10=30 verlangt.

Im Anschluss an diese Bestimmung wurden auch die Salze der anderen Metalle der Ceriterden einer vergleichenden Untersuchung inbezug auf ihre Leitfähigkeit unterzogen. Wie bereits erwähnt, existieren auf diesem Gebiete nur vereinzelte Bestimmungen, die keinen Ueberblick darüber gestatten, in welchen Grenzen der Gang der Leitfähigkeit bei den verschiedenen Metallen variiert. Bei der so ausserordentlich nahen chemischen und physikalischen Verwandtschaft der seltenen Erden, waren von vornherein grössere Differenzen nicht anzunehmen. Es war aber von Interesse zu konstatieren, ob die geringen Unterschiede in der Basizität auch in der elektrolytischen Leitfähigkeit zum Ausdruck kämen.

Die Messungen sind sämtlich analog denen des Praseodymchlorids ausgeführt worden.

Neodymchlorid.

Das Salz wurde in derselben Weise wie das Praseodymchlorid dargestellt.

In 25 ccm der Lösung waren enth. 0,0808 g Sulfat
„ 100 „ „ „ „ „ 0,2847 g Chlorid
entsprechend einer Verdünnung v = 29,28.

V	μ
29,28	103,0
58,56	110,9
117,12	118,85
234,24	124,1
468,48	128,7
936,96	133,4

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 30,4.$$

Lanthanchlorid.

Das Lanthanoxyd, das zu diesen Versuchen zur Verfügung stand, war von der Firma Chénal, Douilhet et Cie., Paris, bezogen. Im Gegensatz zu den Oxyden der anderen seltenen Erden wurde es nicht von alkoholischer Salzsäure angegriffen. Es wurde daher in rauchender Salzsäure gelöst, das gleiche Volum alkoholische Salzsäure zugesetzt und unter Anwendung einer starken Kältemischung Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei das Krystallwasser haltende Salz ausfiel. Es wurde in der bekannten Weise gereinigt und ausgewaschen.

In 25 ccm der Lösung waren enth. 0,1104 g Sulfat
„ 100 „ „ „ „ „ 0,3830 g Chlorid
entsprechend einer Verdünnung v = 21,32

v	μ
21,32	101,7
42,64	108,6
85,28	114,9
170,56	122,3

v	μ
341,12	126,5
682,24	131,9
1364,48	136,4

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 30,2.$$

Diese Messung stimmt mit der von Ley[1]) recht gut überein. Ley fand

v	μ
32	105,8
	112,1
	118,0
	123,4
	127,3
	131,5

Cerchlorid.

Das Salz wurde analog den anderen dargestellt.
In 50 ccm der Lösung waren enth. 0,0922 g CeO_2
„ 100 „ „ „ „ „ 0,2568 g Chlorid
entsprechend einer Verdünnung v = 31,43.

v	μ
31,43	107,5
62,86	114,2
125,72	121,2
251,44	126,7
502,88	131,0
105,76	136,0

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 28,5.$$

1. Z. phys. Chemie 30, p. 193.

Samariumchlorid.

Das Salz wurde auf die analoge Weise dargestellt.

In 25 ccm der Lösung waren enth. 0,0752 g Sulfat
„ 100 „ „ „ „ „ 0,2624 g Chlorid
entsprechend einer Verdünnung v = 32,59

v	μ
32,59	107,2
65,18	112,5
130,36	120,8
260,72	126,1
521,44	131,3
1042,88	135,9

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 28,7.$$

Beim Vergleich dieser Messungen tritt die Uebereinstimmung, die zwischen den Leitfähigkeiten der seltenen Erden herrscht, klar hervor.

2. Leitvermögen der Sulfate.

Die wasserfreien Sulfate wurden in Wasser von 0° gelöst und die Konzentrationsbestimmungen in der Weise gemacht, dass 25 ccm oder 50 ccm der Lösung in gewogenen Tigeln direkt eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz mit fächelnder Flamme geglüht, zur Wägung gebracht wurden.

Praseodymsulfat.

In 25 ccm waren enthalten 0,6580 g Sulfat, entsprechend einer Verdünnung v=3,461.

v	μ
3,46	26,46
6,92	31,00
13,84	36,12
27,68	42,05
55,36	49,14
110,72	58,41
221,44	67,40
442,88	78,41
885,76	92,70

Jones und Reese[2]) erhalten folgende Werte für die Leitfähigkeit des Praseodymsulfats (umgerechnet in Aequivalentleitfähigkeiten). Die Temperatur ist in ihrer Publikation nicht angegeben, scheint aber ebenfalls 25° betragen zu haben.

v	μ
14,71	32,78
29,42	39,14
58,84	47,14
117,68	56,49
294,2	72,61
588,4	87,55

2. Amer. chem. Journ. 20 p. 606.

v	μ
1176,8	105,70
1471,0	110,48
2942,0	134,49
5884,0	160,87

Auch Schéele[3]) hat die Leitfähigkeit des Praseodymsulfats bestimmt.

v	μ	$t = 25^0$
2,45	16,89	
4,90	19,57	
9,80	23,57	
19,61	28,24	
49,03	36,30	
98,06	48,79	
196,12	52,85	
246,16	55,24	
490,33	67,23	
980,[illegible]6	80,43	

Bemerkenswert ist bei diesen Werten, dass sie, statt die Tendenz zu zeigen, einem konstanten Endwert zuzustreben, immer grösser werdende Differenzen aufweisen, ein Beweis, dass selbst in sehr starker Verdünnung noch keine vollständige Spaltung erreicht ist. Dabei ist jedoch Hydrolyse ausgeschlossen, da die Werte konstant bleiben, sobald sie die Temperatur des

3. C. v. Schéele Om. Praseodym och nagra af dess förennigar, Upsala, 1900.

Thermostaten angenommen haben und sich selbst im Verlauf von 14 Stunden nicht ändern. Ganz ähnliche Werte erhält man für die anderen Sulfate der seltenen Erden.

Neodymsulfat.

In 25 ccm der Lösung waren enth. 0,0716 g Sulfat entsprechend einer Verdünnung v=33,47.

Lanthansulfat.

In 25 ccm der Lösung waren enth. 0,0695 g Sulfat entsprechend einer Verdünnung v=33,86.

Cersufat.

In 25 ccm der Lösung waren enth. 0,0717 g Sulfat entsprechend einer Verdünnung v=33,00.

Samariumsulfat.

In 50 ccm der Lösung waren enth. 0,1564 g Sulfat entsprechend einer Verdünnung v=31,35.

Nd		La		Ce		Sm	
v	μ	v	μ	v	μ	v	μ
33,47	40,61	33,86	43,58	33,00	45,66	31,35	37,17
	48,15		50,30		53,71		43,49
	47,12		58,49		63,63		51,59
	62,23		68,89		74,09		61,39
	80,21		80,93		87,17		72,76
	95,95		96,26		100,90		89,24

Auch die von Ley (l.c.) gemessenen Werte für die Leitfähigkeit des Lanthansulfats weichen nur wenig von den obenstehenden Messungen ab.

v	μ
32	40,86
	48,74
	54,95
	63,40
	73,08
	87,84

Auch aus den Leitfähigkeitsbestimmungen der Sulfate geht die nahe Verwandschaft der seltenen Erden mit einander deutlich hervor. Entsprechend seinem etwas mehr negativen Charakter weist das Samarium als Sulfat eine etwas niedrigere Leitfähigkeit auf als die anderen Ceritmetalle, eine Erscheinung, die bei den Chloriden sich nicht zeigte.

(Vergleicht man die Bestimmungen der Sulfate mit denen der Chloride, so ergibt sich, dass die Werte für jene bedeutend niedriger sind als für diese.)

3. Leitvermögen der Acetate.

Von den Acetaten wurde nur das Praseodym und Neodym auf ihr elektrisches Leitvermögen hin untersucht. Dieses erwies sich ebenfalls bei beiden als fast identisch. Die Salze wurden auf die S. 41 angegebene Methode erhalten.

Praseodymacetat		Neodymacetat	
v	μ	v	μ
33,39	43,25	33,81	42,43
	51,22		50,28
	59,66		58,55
	69,25		67,66
	77,30		76,81
	86,92		86,89

Einzelne Werte wurden nach 15—20stündigem Stehen im Thermostaten noch einmal geprüft und erwiesen sich als vollständig unverändert.

Vergleichsweise seien auch hier die Werte angegeben, die Ley (l. c.) für die Leitfähigkeit des Lanthan- und Ceracetats gefunden hat.

Lanthanacetat		Ceracetat	
v	μ	v	μ
32	46,95	32	43,7
	55,86		52,1
	64,8		61,0
	73,8		69,9
	82,0		78,1
	89,5		85,5

Wie dies bei einer so schwach dissoziierten Säure wie der Essigsäure nicht anders zu erwarten ist, erfüllen die Differenzen

$$\mu_{1024} - \mu_{32}$$

die Ostwald-Walden'sche Valenzregel nicht.

Bei einer Verdünnung v=32 findet man beim Sulfat und Acetat beinahe dieselbe Leitfähigkeit. Bei fortschreitender Verdünnung wachsen die Werte für das Sulfat schneller als für das Acetat, ein Beweis, dass auch das Acetat nicht hydrolytisch gespalten wird. Diese Erscheinung ist vielmehr dahin zu erklären, dass entsprechend der Stärke der Säure, das Sulfat mit zunehmender Verdünnung rascher dissoziiert als das Acetat.

4. Zusammenfassung.

Die vorstehend mitgeteilten Bestimmungen lassen einen Parallelismus zwischen dem Gange der Leitfähigkeit und dem der Lichtabsorption bei wachsender Verdünnung nicht erkennen. Während letztere bei allen untersuchten Salzen von einer gewissen Konzentration an für jede Absorptionsbande eine konstant bleibende Breitenausdehnung über ein bestimmtes Wellenlängengebiet zeigte, so dass man von einer optischen unendlichen Verdünnung sprechen konnte, wachsen die Werte für die Leitfähigkeit bei den entsprechenden Konzentrationen kontinuierlich, ohne einen Endwert zu erreichen oder deutlich nach einem solchen hin zu konvergieren. Es war dies vorauszusehen, da nach den bisherigen Erfahrungen Salze mehrwertiger Metalle niemals einen scharfen Endpunkt λ_{∞} erreichen. Jedoch steigt die Leitfähigkeit mit der Verdünnung durchaus normal, wie sowohl die Gültigkeit der Ostwald-

Walden'schen Regel bei den Chloriden, sowie die Unveränderlichkeit der Leitfähigkeit mit der Zeit beweist. H i e r n a c h i s t e s s i c h e r, d a s s h y d r o l y t i s c h e V o r g ä n g e i n d e n L ö s u n g e n d e r S a l z e d e r s e l t e n e n E r d e n k e i n e n m e s s b a r e n E i n f l u s s a u s ü b e n, was im Hinblick auf die Deutung der bei den optischen Versuchen erhaltenen Resultate von Wichtigkeit ist.

Was die Grössenordnung der Leitfähigkeitswerte bei den verschiedenen Salzen betrifft, so geht dieselbe im allgemeinen parallel mit der Stärke der Säure, allerdings mit der Einschränkung, dass Sulfate und Acetate fast genau dieselbe Leitfähigkeit aufweisen, während man doch bei den letzteren niedrigere Werte erwarten sollte. Es scheint, als ob die Sulfate auffallend gering dissoziiert sind, wenngleich, worauf schon hingewiesen wurde, bei den optischen Versuchen diese Tatsache nicht zum Ausdruck kam. Mit dieser geringen Dissoziation der Sulfate steht übrigens ihre grosse chemische Stabilität im Einklang. Es ist z. B. kaum möglich, durch Kochen mit Alkalien aus ihnen die Schwefelsäure in Lösung vollständig abzuspalten.

Auf Tafel 3, Fig. 1 sind die Kurven für die Leitfähigkeit von Chlorid, Sulfat und Acetat des Praseodyms angegeben, wobei die Verdünnungen als Abscissen, die Aequivalent - Leitfähigkeiten als Ordinaten eingetragen sind. Man sieht, dass bei grösseren Konzentrationen die Werte für Acetat und Sulfat zusammenfallen.

Es wurde davon Abstand genommen, auch die

elektrischen Leitfähigkeiten der anderen Salze der seltenen Erden durch Kurven darzustellen, da sich herausgestellt hatte, dass ihr Verlauf bei dem verhältnismässig kleinen Massstabe der Zeichnung mit dem der Kurven für das Leitvermögen der Praseodymsalze beinahe zusammenfiel.

C. Dissociationsgradbestimmung der Salze des Praseodyms in wässeriger Lösung durch Gefrierpunktserniedrigung.

Da man aus den vorstehend mitgeteilten Bestimmungen der Leitfähigkeit keinen Einblick in den Verlauf der Dissoziation, der eine genügende Erklärung für die auf spektrometrischem Wege gefundenen Erscheinungen geben könnte, gewinnen kann, so wurden die folgenden kryoskopischen Bestimmungen ausgeführt, die sich auf die Untersuchung der Chloride, Sulfate und Acetate des Praseodyms und Neodyms erstreckten. Diese geben ein weit deutlicheres Bild vom Gang der Dissociation in Lösungen dieser Salze, so dass sich ein ziemlich weitgehender Vergleich mit den Resultaten der optischen Beobachtungen ziehen lässt.

Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung wurde mittels des Beckmann'schen[4]) Apparates ausgeführt.

---

4. W. Nernst, Theoretische Chemie IV. Aufl. p. 260 u. f. Z. phys. Chemie II p. 638.

Zur Messung der Temperatur diente ein in $1/100^0$ geteiltes Thermometer. Die Fehlergrenzen beim Ablesen schwankten zwischen $\pm 0{,}005^0$.

Die verschiedenen Konzentrationen wurden durch Lösen einer abgewogenen Substanzmenge in 25 ccm Wasser hergestellt, wobei beim Abwiegen der stark hygroskopischen Stoffe mit möglichster Beschleunigung und Vorsicht verfahren wurde. Die Gewichtsbestimmungen wurden im verschlossenen Wägegläschen ausgeführt.

Jede Temperaturablesung wurde 3—4 mal wiederholt und das arithmetische Mittel aus den gefundenen Werten als massgebend angenommen.

In den folgenden Tabellen bedeuten die unter v angegebenen Zahlen die Verdünnung, bezogen auf Grammäquivalente, Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung. M' ist das nach der Formel

$$M = \frac{K . p . 100}{P . \Delta}$$

gefundene, M das theoretische Molekulargewicht der ungespaltenen Molekel, i drückt das Verhältnis $M : M'$ aus. α ist der Dissociationsgrad, berechnet aus der Formel

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

in der n die Anzahl der Ionen bedeutet.[5]

---

5. s. Lehrbuch der theoretischen Chemie von Lothar Meyer III. Aufl. 1902 p. 232.

1. Gefrierpunktserniedrigung der Chloride.

Die Chloride wurden wieder auf die S. 48 angegebene Weise dargestellt.

Praseodymchlorid (M=247,6)
Gelöst in 24,95 g Wasser.

Tabelle I.

Nr.	abg. Sbstz.	v	Δ	M′	i	α
1	1,1512	2,693	0,975°	70,22	3,518	0,839
2	0,7686	4,014	0,2575	70,83	3,487	6,829
3	0,4941	6,29	0,35	68,76	3,592	0,864
4	0,3357	9,36	0,25	65,67	3,761	0,92
5	0,1676	18,51	0,14	58,66	4,211	1,07
6	0,0984	31,50	0,08	60,36	4,092	1,031
7	0,0289	107,8	0,025	56,76	4,352	1,114

Bei der Annahme, dass Praseodymchlorid bei vollständiger Dissociation in 4 Ionen zerfallen ist, geben die Bestimmungen ein sehr gutes Bild von der allmählich fortschreitenden Spaltung in die Ionen, die ungefähr bei v = 16 vollständig geworden ist.

Neodymchlorid (M = 250,1).
Gelöst in 25,20 g Wasser.

Tabelle II.

Nr.	abg. Sbstz.	v	Δ	M′	i	α
1	1,0431 g	1,998	1,085°	69,20	3,614	0,871
2	0,9386	3,34	0,630	71,40	3,511	0,834
3	0,5289	5,93	0,360	71,21	3,512	0,837
4	0,2610	12,00	0,191	66,47	3,762	0,821
5	0,1008	31,00	0,082	59,52	4,174	1,058
6	0,0296	105,9	0,024	60,22	4,144	1,048

Entsprechend der nahen Verwandtschaft von Neodym und Praseodym verlaufen beide Dissociationen vollständig analog.

Lanthanchlorid (M = 245,0).

Gelöst in 25,00 g Wasser.

Tabelle III.

Nr.	abg. Sbstz.	v	Δ	M′	i	α
1	2,2918 g	1,381	1,536°	68,98	3,552	0,851
2	1,1807	2,682	0,771	71,92	3,407	0,802
3	0,5467	5,79	0,361	71,68	3,418	0,806
4	0,2561	12,37	0,176	69,18	3,541	0,847
5	0,0862	37,89	0,061	65,89	3,718	0,806

Cerchlorid.

Gelöst in 24,84 g Wasser.

Tabelle IV.

Nr.	abg. Sbstz.	v	Δ	M′	i	α
1	1,8806 g	1,691	1,230°	71,73	3,437	0,812
2	0,9690	3,281	0,62	74,52	3,308	0,769
3	0,4248	7,43	0,290	70,14	3,514	0,838
4	0,2478	12,83	0,180	65,93	3,739	0,913
5	0,0882	36,04	0,071	59,62	4,135	1,045
6	0,0263	120,88	0,022	57,44	4,292	1,097

Aus diesen Tabellen ergibt sich, dass auch Lanthanchlorid und Cerchlorid, wie dies aus den Leitfähigkeitsbestimmungen nicht anders zu erwarten war, eine ganz ähnliche, stufenweise Dissociation zeigen.

2. Dissociationsgradbestimmungen der Sulfate.

Trotzdem nicht anzunehmen ist, dass die Sulfate in die theoretisch höchste Anzahl der Ionen, selbst bei

sog. unendlicher Verdünnung, zerfallen sind, so soll doch in den folgenden Tabellen die Zahl der Ionen n = 5 gesetzt werden und dann α aus i berechnet werden. Es haben in diesem Falle die Bestimmungen nur einen relativen Wert, der aber genügt, um ein anschauliches Bild von den Vorgängen in der Lösung zu geben.

Praseodymsulfat (M = 589,0)
Gelöst in 24,75 g Wasser.

Tabelle V.

Nr.	abg. Sbstz.	v	Δ	M′	i	α
1	0,9346 g	2,54	0,267°	261,65	2,178	0,29
2	0,4876	4,86	0,167	218,34	2,606	0,40
3	0,2721	8,71	0,108	188,32	3,022	0,50
4	0,1742	13,61	0,073	178,37	3,190	0,55
5	0,0515	46,03	0,029	132,74	4,286	0,82
6	0,0256	92,61	0,015	126,3	4,506	0,88

Neodymsulfat (M = 575,2)
Gelöst in 24,90 g Wasser.

Tabelle VI.

Nr.	abg. Sbstz.	v	Δ	M′	i	α
1	0,5146 g	4,65	0,173°	221,0	2,600	0,40
2	0,3097	7,74	0,116	198,4	2,90	0,48
3	0,1405	17,06	0,059	176,97	3,187	0,54
4	0,0419	57,2	0,21	148,23	3,88	0,72

Während in den stärkeren Konzentrationen zwischen

beiden Sulfaten gute Uebereinstimmung herrscht, differieren die Werte für i und demgemäss für α bei geringem Salzgehalt der Lösung (vgl. Nr. 5 u. 6 der Tabelle V mit Nr. 4 der Tabelle VI). Es ist jedoch anzunehmen, dass in diesem Fall ein Beobachtungsfehler vorliegt, da eine entsprechende Korrektur von Δ innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Auch bei den Sulfaten findet man die mit der Verdünnung wachsende Dissociation, welche jedoch weit hinter der der Chloride zurückbleibt. Hierin liegt eine gute Bestätigung der optischen Messungen, welche ergeben hatten, dass bei den Chloriden bedeutend früher unendliche optische Verdünnung eintritt als bei den Sulfaten.

3. Dissociationsgradbestimmung der Acetate.

Die Acetate wurden nach der S. 41 gegebenen Methode dargestellt.

Praseodymacetat (M = 317,5)
Gelöst in 24,90 g Wasser.

Tabelle VII.

Nr.	abg. Sbstz.	v	Δ	M′	i	α
1	1,3735 g	2,091	0,694°	135,47	2,343	0,448
2	0,7527	3,82	0,384	134,18	2,366	0,455
3	0,3986	7,20	0,2315	118,2	2,687	0,562
4	0,2000	14,36	0,13	105,3	3,015	0,672
5	0,0965	29,76	0,073	90,49	3,508	0,836
6	0,0307	93,54	0,028	75,05	4,230	1,077

Neodymacetat (M = 320,6)
Gelöst in 24,93 g Wasser.

Tabelle VIII.

Nr.	abg. Sbstz.	v	Δ	M′	i	α
1	0,6893 g	4,09	0,369°	132,9	2,412	0,471
2	0,3503	8,04	0,212	123,9	2,584	0,528
		Gelöst in 25,02 g Wasser.				
3	0,1509	18,72	0,10	105,53	3,538	0,679
4	0,0629	44,92	0,05	87,97	3,654	0,882
5	0,0307	92,02	0,03	71,56	4,470	1,123

Auch bei den Acetaten herrscht vollständiger Parallelismus zwischen beiden Didymkomponenten in Bezug auf die Dissociation. Diese schreitet allmählich fort und erreicht ihren praktischen Endwert zwischen v = 40 und v = 90.

Die Kurven (Tafel 3, Fig. 2), die entstehen, wenn man die Verdünnungen als Abscissen, die Werte für den Dissociationsgrad α als Ordinaten in ein Koordinatensystem einträgt, veranschaulichen den Verlauf der Dissociation für Chlorid, Sulfat und Acetat des Praseodyms. Während die Kurve für den Dissociationszustand des Chlorids schon bei v = 16 in eine Parallele zur Abscissenachse übergeht, was den vollständigen Zerfall in die Ionen anzeigt, tritt dieser Punkt

für das Acetat bei etwa v = 75 ein; für das Sulfat scheint er erst bei noch viel grösserer Verdünnung erreicht zu werden. Es muss aber auch an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass bei so starken Verdünnungen die gemessene Gefrierpunktserniedrigung so klein ist, dass sie nicht mit der nötigen Genauigkeit bestimmt werden kann.

Beim Vergleich dieser Kurven mit denen für die elektrischen Leitfähigkeiten der entsprechenden Salze fällt ihr ähnlicher Verlauf auf. Man bemerkt, dass die Kurven für die Leitfähigkeiten des Chlorids und Acetats bedeutend schneller als die des Sulfats sich der Parallelen zur Abscissenachse, d. h. dem Punkt, an dem unendliche Verdünnung eintritt, nähern. Ferner ergibt sich aus den Kurven, dass der Zerfall in die Ionen bei gegebener Verdünnung beim Sulfat geringer ist als der des Acetats. Da die Werte für die Leitfähigkeiten bei beiden Salzen fast gleich gross sind, die Wanderungsgeschwindigkeit des Schwefelsäureions aber grösser als die des Essigsäureions ist, so hätte dieser Schluss schon aus den Resultaten der Leitfähigkeitsmessungen gezogen werden können. Diese Uebereinstimmung, welche sich bei den Resultaten der kryoskopischen und Leitfähigkeitsmessungen zeigt, findet sich nicht beim Vergleich mit den Resultaten der optischen Untersuchungen in so ausgeprägtem Masse. Ein Parallelismus zeigt sich insofern, als auch beim Chlorid die optische unendliche Verdünnung am schnellsten, d. h. bei der stärksten Konzentration erreicht wird, während Sulfat

und Acetat diesen Zustand erst später ereichen. Hier aber zeigt sich die Abweichung, dass bei den optischen Versuchen das Acetat erst bei stärkerer Verdünnung vollständig in die Iomen zerfallen zu sein scheint als das Sulfat.

————

Zusammenfassung.

In Bezug auf das gestellte Problem des Zusammenhanges der Lichtabsorption von Praseodymsalzlösungen mit ihrem Dissociationszustand ergibt sich aus den vorstehend mitgeteilten Versuchen zusammengefasst folgendes:

1. Bei allen Salzen des Praseodyms wird bei hinreichender Verdünnung, deren Grad für jedes einzelne Salz charakteristisch ist, ein Endzustand der Lichtabsorption erreicht, von dem an sich nur noch die Intensität, aber nicht mehr die Ausdehnung des Absorptionsgebietes ändert. Wir nennen diesen Punkt „optische unendliche Verdünnung". Diese Tatsache, die mit den Erfahrungen früherer Untersuchungen auf diesem Gebiete im Einklang steht, genügt der Hauptforderung der Theorie der elektrischen Dissociation, welche verlangt, dass bei hinreichender Verdünnung die Eigenschaften von Salzlösungen sich additiv als die Eigenschaften ihrer Ionen darstellen.

2. In Bezug auf die Reihenfolge, in der die optische unendliche Verdünnung von verschiedenen Salzen erreicht wird, wurde festgestellt, dass dieselben ungefähr der Stärke der in den Salzen enthaltenen Säure

parallel geht, so dass das Chlorid mit der Verdünnung am frühesten, das Acetat am spätesten seinen optischen Endzustand erreicht. Auch hierin liegt offenbar ein Zusammenhang des optischen Verhaltens mit der Ionenkonzentration resp. dem Dissociationszustand.

3. Ein Ueberschuss der entsprechenden freien Säure in der Salzlösung, z. B. von Salzsäure bei Praseodymchloridlösung, wirkt ähnlich auf das Bild des Absorptionsspektrums wie eine Verstärkung der Konzentration in wässeriger Lösung, d. h. das Wellenlängengebiet der einzelnen Absorptionsbanden wird verbreitert, eine Beobachtung, welche mit den Folgerungen aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf ionisierte Lösungen harmoniert.

4. Organische Lösungsmittel sowie stark konz. Alkalikarbonatlösung wirken stark verändernd auf die Lage der Absorptionsstreifen, so dass in diesem Falle konstitutive Einflüsse in hohem Masse eine Rolle zu spielen scheinen.

5. Es wurden Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit an folgenden Salzen ausgeführt:

An den Chloriden von: Praseodym, Neodym, Lanthan, Cer, Samarium.

An den Sulfaten von: Praseodym, Neodym, Lanthan, Cer, Samarium.

An den Acetaten von Praseodym und Neodym.

Es ergab sich, dass bei den entsprechenden Salzen der seltenen Erden die gefundenen Werte sehr nahe zu-

sammenliegen, was bei der ausserordentlich nahen Verwandtschaft der einzelnen Glieder dieser Gruppe mit einander zu erwarten war. Inbezug auf die Grössenordnung der Leitfähigkeit bei den verschiedenen Salzen wurde folgendes festgestellt:

Dieselbe ist beim Sulfat und Acetat gleich, jedoch wesentlich kleiner als beim Chlorid, während sich Sulfat und Acetat inbezug auf ihre Lichtabsorption durchaus verschieden verhalten.

6. Bei sämtlichen untersuchten Salzen der seltenen Erden war bei der Bestimmung der Leitfähigkeit ein messbarer Einfluss hydrolytischer Vorgänge nicht festzustellen, wie einerseits aus den konstant bleibenden Werten mit der Zeit, andererseits aus der Gültigkeit der Ostwald-Waldenschen Valenzregel gefolgert werden konnte. Für einen exakten Vergleich mit den Resultaten der optischen Beobachtungen sind die Leitfähigkeitsbestimmungen nicht geeignet, da sich aus ihnen Schlüsse auf den Dissociationszustand der Praseodymsalze nicht ziehen lassen.

7. Es wurden schliesslich Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode an Salzen seltener Erden in wässeriger Lösung ausgeführt. Diese ergaben im allgemeinen, wie die Leitfähigkeitsbestimmungen einen sehr ähnlichen Verlauf der Dissociation bei den entsprechenden Salzen, ferner, dass bei verschiedenen Salzen der seltenen Erden das Chlorid am stärksten, das Sulfat am schwächsten dissociiert ist. Es steht dies im offenbaren Gegensatz mit den Resultaten

der spektroskopischen Beobachtungen, welche gezeigt hatten, dass die Sulfate früher als die Acetate die optische unendliche Verdünnung erreichen.

Es lassen sich also im allgemeinen Beziehungen zwischen Lichtabsorption und elektrolytischer Dissociation konstatieren, wenn sich auch im einzelnen ein vollständiger Parallelismus zwischen optischem und osmotischem Verhalten nicht erkennen lässt.

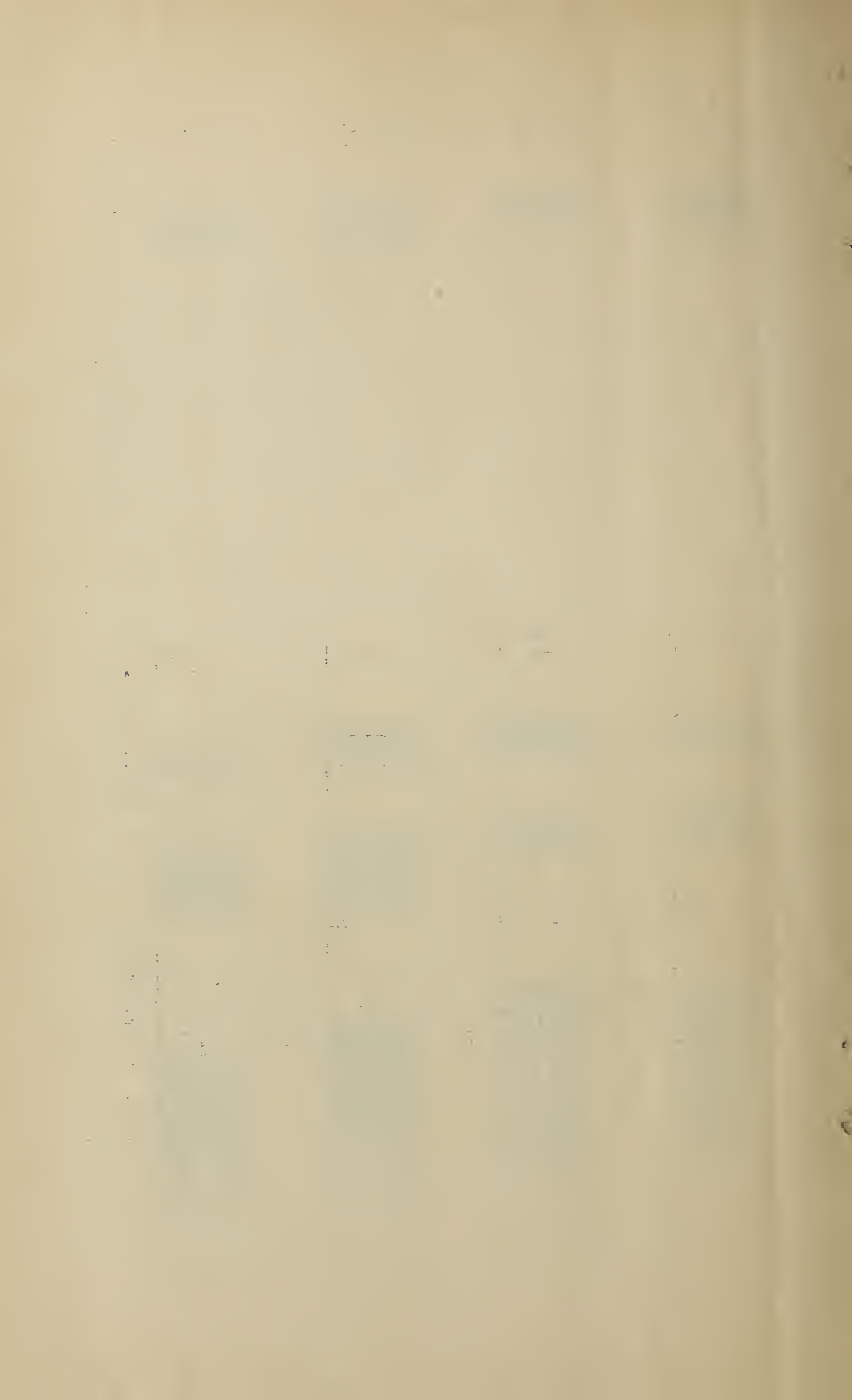
Die vorliegende Arbeit wurde im „Wissenschaftlichen Laboratorium Berlin N“ vom Mai 1903 bis Mai 1904 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Privatdozenten Dr. Richard J. Meyer für die Anregung zu dieser Arbeit sowie die freundliche Hülfe und Unterstützung, die er mir bei der Ausführung derselben stets hat zu Teil werden lassen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

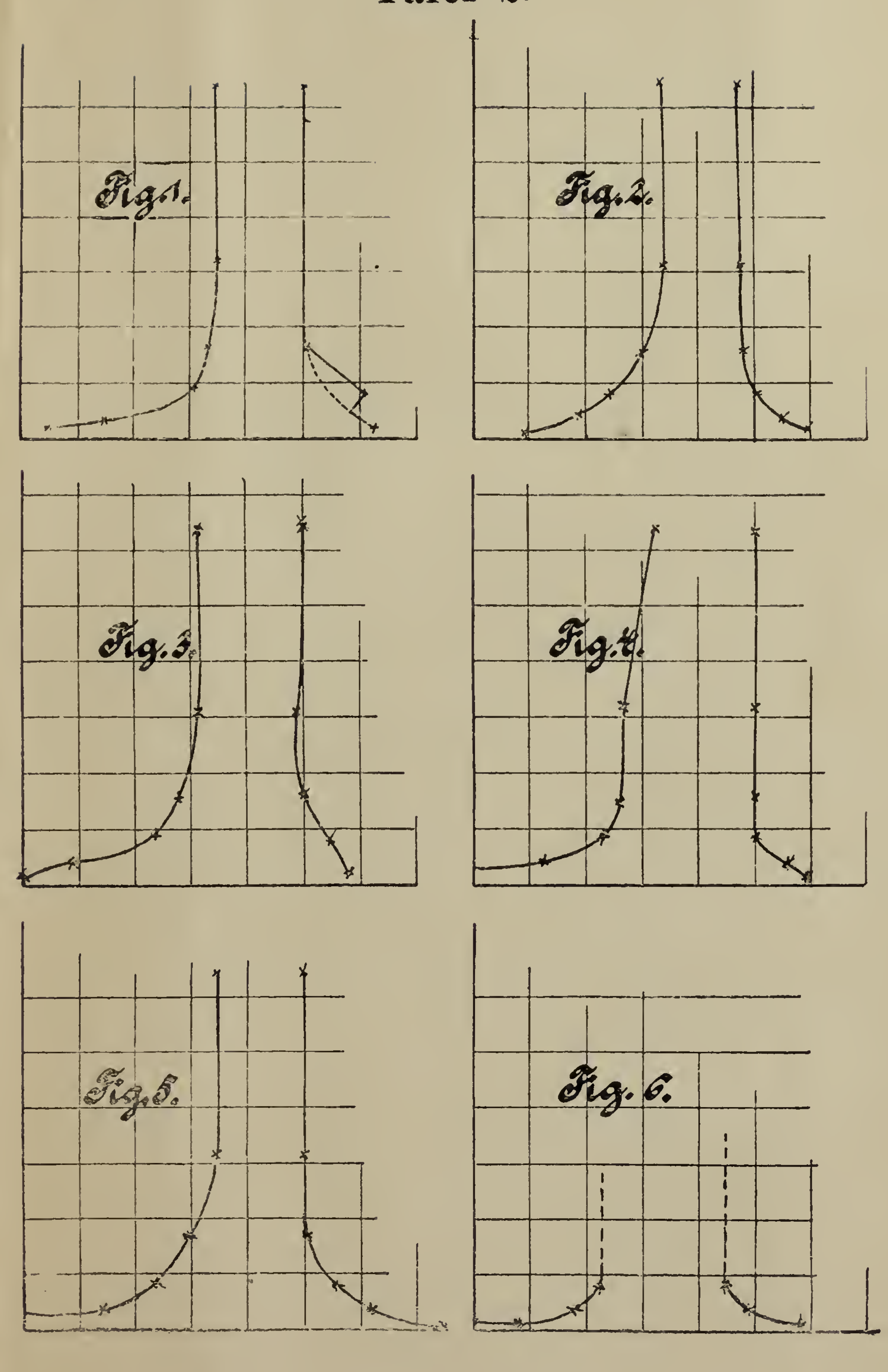
Tafel 1.

Fig. 4. Fig. 3. Fig. 2. Fig. 1.

602,0
593,5
581,8
570,2
558,8
548,7
538,3
528,5
519,3
511,2
505,8
500,1
493,5
486,9
481,3
475,8
470,5
465,3
460,2
455,9
451,7
447,6
443,7
439,7
435,6
431,7



Tafel 2.



Tafel 3.

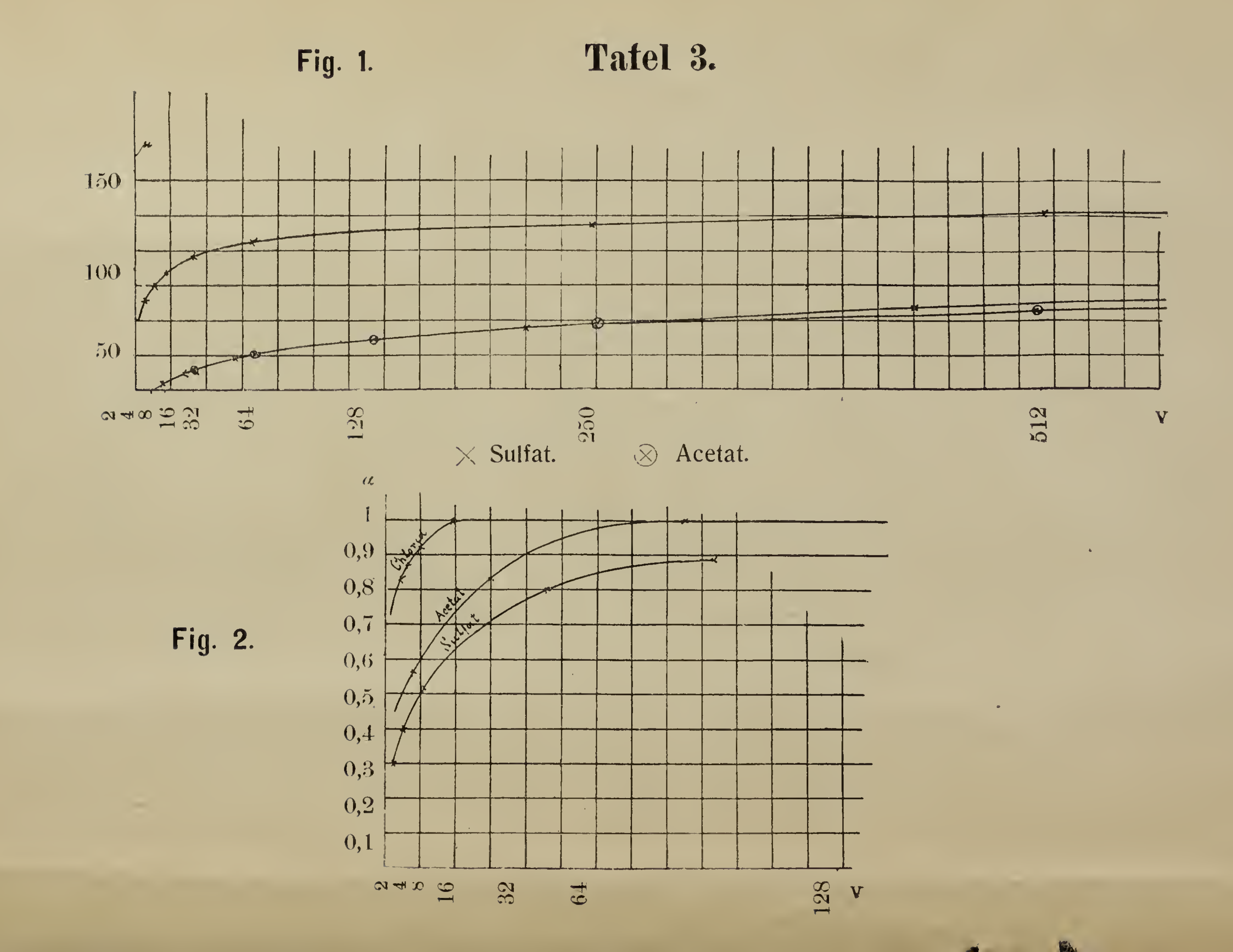


Fig. 1.
150
100
50
2
4
8
16
32
64
128
250
512
v
× Sulfat.
⊗ Acetat.
Fig. 2.
α
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
Chlorid
Acetat
Sulfat
2
4
8
16
32
64
128
v

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Arthur Aufrecht, Sohn des Kaufmanns Eduard Aufrecht, jüdischer Konfession, am 20. Dezember 1880 zu Berlin. Ich besuchte zunächst die Schillmann'sche Vorschule, dann das Kaiser-Wilhelms-Realgymnasium zu Berlin, das ich Ostern 1899 mit dem Reifezeugnis verliess. Ich bezog zunächst die Universität Berlin, um Naturwissenschaften zu studieren, ging Ostern 1900 nach München, genügte dort von Michaelis 1900 bis 1901 meiner Militärpflicht und kehrte darauf nach Berlin zurück. Hier bestand ich das Verbandsexamen am „Ersten chemischen Institut" der Universität Berlin.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 18. Juli 1904.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Dozenten:

in Berlin: Biedermann, van't Hoff, Jahn, v. Ihering, Fischer, Lampe (Technische Hochschule), Landolt, E. Meyer, R. J. Meyer, Meyerhoffer, Rosenheim, Warburg, Wichelhaus.

in München: Dieckmann, Dyroff, Hilger, Hoffmann, Lipps, Piloty, Pringsheim.